HIDROGEOQUÍMICA

JUAN REYNERIO FAGUNDO CASTILLO
PATRICIA GONZÁLEZ HERNÁNDEZ
Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional(CENAMENT)
Ministerio de Salud Pública
La Habana, Cuba

2005

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este libro, es ofrecer al lector los fundamentos de la HIDROGEOQUÍMICA, ciencia interdisciplinaria que se nutre de los conocimientos de la Química del Agua y de la Hidrogeología.

En el mismo se hace énfasis en los principios químico-físicos de la disolución de los minerales constitutivos de las rocas constitutivas de los acuíferos y los procesos de interacción agua - roca que se originan en el recorrido subterráneo de las aguas desde que, procedentes de las precipitaciones, se infiltran en los macizos rocosos, hsta que emergen en manantiales o son captadas en pozos por el hombre.

Especialmente se tratan los procesos que ocurren en los carbonatos y otras rocas karstificables, teniendo en cuenta que en Cuba más del 65 porciento del territorio está constituido por este medio geológico.

Los términos carso o karst provienen del nombre de una región calcárea en la meseta del Jura (en los Alpes Dináricos), donde una parte del macizo carbonatado denominado Karst o Crasu, se encuentra en territorio Yugoslavo, mientras que la otra parte, nombrada Carso, se ubica en Italia.

Esta región se caracteriza por el predominio del escurrimiento subterráneo sobre el superficial y por presentar un paisaje típico, donde son más abundantes las formas del relieve originadas por la erosión química que las debidas a la erosión mecánica. Entre las formas de erosión química se distinguen: lapiaz (o diente de perro), dolinas, poljes, uvalas, ponores (sumideros), surgencias, resurgencias, cuevas, etcétera. En las zonas montañosas los escarpes suelen ser pronunciados, especialmente en áreas tropicales donde es típico el denominado tower karst o mogote. En las zonas llanas litorales de los terrenos kársticos del trópico son comunes los tipos de dolinas conocidas como cenotes o casimbas.

La ciencia que estudia este tipo de geomorfología se denomina carsología o karstología. En Cuba se prefiere usar el primer término por ser más fonético, al igual que carso en lugar de karst, mientras que en otros países de habla hispana como México o España se emplean los términos homólogos derivados del Karst.

Las regiones kársticas suelen presentar en mayor proporción, minerales del tipo soluble como calcita, dolomita, yeso o halita. La disolución de estos minerales por las aguas naturales esta sujeta a leyes termodinámicas y controlada por la presencia de gases en las aguas, los cuales son generados fundamentalmente, por la descomposición bacteriana de las plantas y pasan al seno de la solución acuosa durante el escurrimiento de las precipitaciones por la zona del suelo. Por todo ello el proceso de adquisición de la composición química de las aguas kársticas es complejo y en él intervienen una serie de factores de tipo quimicofísico, geológico, hidrogeológico, climático, microbiológico y antrópico. Los mismos serán objeto de análisis en este libro.

En las regiones donde predominan minerales menos solubles en que se presentan rocas de origen volcánico o metamórficos, sedimentos de tipo arenoso, arcilloso o margoso constituidos por aluminosilicatos, también pueden formarse algunas formas de disolución denominadas pseudocársicas o pseudokársticas. Además existen formas que fueron originadas en épocas pretéritas o se han formado en el presente por acción de los glaciares. Se denominan paleocársicas y glaciocársicas respectivamente o por los términos homólogos paleokársticas y glaciokársticas.

El karst fue definido originalmente sobre la base de las formas típicas presentes en la región de la meseta del Jura. A partir de la década del 50, se añadieron al concepto los fenómenos relacionados con la disolución de los minerales y el tipo de drenaje. El karst también ha sido considerado el resultado de un proceso de interacción de las aguas meteóricas con ese medio. No obstante, como ha señalado el profesor Eraso, una vez creadas estas formas, las mismas juegan un importante papel en el desarrollo ulterior de los procesos kársticos. Este especialista ha indicado que constituye un desenfoque dialéctico el desarrollo de los estudios kársticos desde la óptica de algunas de las disciplinas particulares que se relacionan con éste (Geomorfología, Geología, Química, Hidrología, Hidrogeología, Ingeniería Geológica, Ingeniería Sanitaria, etcétera), insistiendo en la necesidad de abordar los aspectos del karst de manera polidisciplinaria.

Hoy día cualquier investigación en el campo de las geociencias, requiere un enfoque multidisciplinario. Con ese estilo ha trabajado precisamente el colectivo del que forman parte los autores de este libro, que durante muchos años han llevado a cabo estudios sistemáticos en cuencas kársticas experimentales en Cuba, con la participación de diferentes especialistas de distintos países, relacionados con la dinámica y evolución del karst en diferentes condiciones climáticas, así como con los cambios en la calidad del agua debidos a la actividad del hombre. Estos estudios han sido realizados tanto en terrenos llanos como de montaña.

También se trata en esta obra aspectos relacionados con las aguas minerales o termales, considerándose como tal aquellas cuya composición química, temperatura, caudal y composición bacteriana saprofítica apenas varían por el efecto del ciclo hidrológico.

Este libro pretende servir como herramienta de trabajo a aquellos investigadores que en forma teórica o aplicada se relacionan con la Hidroquímica y la calidad de las aguas.

INDICE

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 1. El ciclo hidrológico y la composición química del agua

Distribución del agua en la Tierra

El tema que se aborda en este capítulo es de gran importancia en el contexto de la Hidrología y las Ciencias del Ambiente. Su aplicación se vincula a la Gestión y Aprovechamiento de los Recursos Hídricos en su concepto más amplio, que incluye las aguas naturales y minerales.

El agua en la Tierra aparece en muchas formas diferentes: vapor de agua en la atmósfera, agua de lluvia y de nieve en las precipitaciones, agua salada en los océanos, marismas y aguas profundas, agua dulce en ríos, lagos y glaciares: así como el agua subterránea que se encuentra por debajo del superficie de la tierra a relativa poca profundidad.

La supervivencia del hombre depende del agua. Esta es imprescindible para la vida, siendo el componente inorgánico más abundante de los seres vivos. Constituye en el hombre el 86 % de su peso corporal durante la niñez y el 60 % en la edad adulta. Teniendo en cuenta los requerimientos para el abasto, la industria. La agricultura y otros usos, cada ser humano gasta alrededor de 500 litros de agua al día, puede afirmarse que la civilización moderna no puede existir sin la suficiente cantidad de agua (Larionov, 1979).

El agua cubre más del 70 % de la superficie del planeta, se encuentra distribuida en océanos, lagos, ríos, glaciares, en el aire y en el suelo. La reserva más importante se encuentra en el mar, donde cubre el 97.5 % de la superficie del planeta. Sin embargo, hasta el presente, la desalación del agua de mar es muy costosa. La mayor concentración de agua dulce se encuentra en los casquetes polares (2 %). El agua subterránea aprovechable hasta los 100 m de profundidad, sólo es el 0.5 % y el agua de los lagos y ríos accesibles del mundo el 0.02 % (Fernández, 1999).

Las diferentes formas en que aparece el agua en la Tierra son reportadas en muchos trabajos, con cifras más o menos similares. En la tabla 1.1. se muestran los datos ofrecidos en el Curso de Hidrogeología de la Universidad chilena de Atacama (wwwalbanian.com).

Tabla 1.1. Distribución en porciento del agua en la Tierra.

Aguas superficiales	Lagos de agua dulce	0.0171
	Lagos salados y mares interiores	0.009
	Ríos y canales	0.0001
Aguas subterráneas	Agua vados (incluye humedad del suelo)	0.005
	Agua subterránea almacenada hasta la profundidad de 1 km (algunas saladas)	0.33
	Agua subterránea más profundas (muy saladas no potable)	0.29
Otras aguas	Atmósfera	0.001
	Océanos	97.2
	Casquetes polares y glaciares	2.15 *

Antártica: 86 %, Ártico: 13 %, Otros glaciares: 13 %.

Cuando escasea el agua o se utiliza indebidamente, esta puede ser destructiva. Los programas de riego mal concebidos echan a perder las tierras de cultivo, al igual que las sequías o la desertificación. Por otro lado, las prácticas erróneas de utilización de la tierra, tales como el pastoreo excesivo y la deforestación, pueden convertir el agua en un poderoso agente de erosión. Por último, los residuos industriales pueden transformar los ríos en cloacas y las precipitaciones ácidas que contienen las partículas que expulsa la industria, son capaces de destruir bosques enteros y la vida acuática en lagos y embalses.

Si bien el agua es un recurso renovable a escala global, a escala regional o local esto no se cumple y ocasionalmente pueden obtenerse déficit en el balance hídrico. Por otro lado, la calidad del agua en ese ciclo se deteriora, de ahí que cada día se acentúe lo que se ha denominado ¨la crisis del agua¨

Esta situación que ya es crítica en algunos países de África, Europa y América, exige del conocimiento riguroso de estos recursos tanto en cantidad como en calidad, así como el desarrollo de políticas y acciones encaminadas a la gestión y aprovechamiento de los recursos hídricos.

En Cuba, esta situación no es tan crítica como muchos países, por la ocurrencia de precipitaciones de diferente índole (convectivas, asociadas a los frentes fríos y durante los huracanes), aunque la distribución no es uniforme en todo el país, existiendo zonas afectadas por prolongadas sequías. Según datos recientes (Aguirre, 2004), los recursos hídricos potenciales en la Isla son del orden de 38.1 km^3, de ellos 24.4 explotables y 13.7 disponibles.

El problema del agua ocupa un lugar destacado a nivel internacional. Se promueven a través del PNUD, ONUDI, FAO, UNESCO, OMS, PHI y otras organizaciones de Naciones Unidas, un gran número de programas y proyectos de investigación, así

como recomendaciones a gobierno encaminadas a asegurar nuevas disponibilidades del recurso, que mitiguen su escasez en zonas críticas. En este marco es imprescindible conocer y evaluar la calidad de las aguas y precisar los efectos del vertimiento indiscriminado de residuales y otras acciones antropogénicas. El hombre que ha roto el equilibrio ecológico del planeta está, sin embargo, en condiciones de salvarlo poniendo su inteligencia y capacidad al servicio del desarrollo de tecnologías y acciones remediadoras.

En el caso del agua en particular cada país debe contribuir a este esfuerzo, creando sus propias tecnologías o asimilando otras ya existentes, desarrollando programas propios de monitoreo y control de la calidad, así como investigaciones encaminadas a optimizar métodos y elaborar procedimientos para evaluar, con más precisión, la calidad del agua. Esto permitirá detectar a tiempo la contaminación de los cuerpos receptores como resultado de la actividad del hombre y tomar las medidas oportunas, antes de que el mal no tenga remedio o su cura sea muy costosa.

La Hidrología y el Ciclo del Agua en la naturaleza

La Hidrología es la disciplina de la ciencia que estudia el agua en su más amplia acepción. Cuando el agua se utiliza con fines terapéuticos entonces es objeto de estudio de otras disciplinas relacionadas: la Hidrología Médica, la Hidroterapia y la Talasoterapia (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994). Si el agua es empleada para estos fines es de origen subterráneo (agua mineral y mineromedicinal) la parte de la Hidrología Médica que se encarga de su estudio se conoce como Crenoterapia.

La Hidrología se subdivide a su vez atendiendo a diferentes criterios, siendo la más simple de las divisiones la que comprende la Hidrología Superficial y la Hidrología Subterránea o Hidrogeología, según se ocupen del estudio de las aguas superficiales o subterráneas respectivamente.

La Hidrología es una de las ciencias más antiguas que se conocen, ya que las primeras comunidades se asentaron en las proximidades de los ríos y lagos con el objetivo de utilizar el agua para el consumo de la población, el riego de los cultivos y la transportación. El primer problema de la Hidrología lo constituyó la transformación mecánica del agua, su traslado y distribución (Llamas, 1993).

Biswas (1972, en: Antigüedad, 1998) describe prácticas de gestión hidráulica por los sumarios y egipcios en el Oriente Cercano y por parte de los chinos en las orillas del Hwang-Ho. Las evidencias arqueológicas confirman que fueron construidas estructuras hidráulicas para el riego y otras actividades. Una presa fue construida en el Nilo hace alrededor de 4000 a.n.e. y posteriormente, se construyó un canal para conducir agua dulce entre El Cairo y Suez. Similares obras hidráulicas fueron construidas por los incas en Perú.

Tales de Mileto (640-584 a.n.e.) destacaron el papel que juega el agua en la formación de la Tierra, afirmando que fue la fuente de los demás elementos. Aristóteles (384-322 a.n.e.) contribuyó a los conocimientos hidrológicos y meteorológicos de su época. Acorde a sus criterios, los océanos constituían los embalses de la Tierra, de su evaporación se formaban las nubes, las cuales, al

condensarse, producían a lluvia que originaban los ríos y éstos, a su vez, alimentaban los océanos. Estas eran las primeras ideas, aunque simplistas, del actual ciclo hidrológico (Llamas, 1993). Sin embargo, en aquella época se suponía que la cantidad de precipitación no alcanzaba para alimentar las reservas de agua subterránea, que en parte era suministrada desde el océano hacia la tierra.

Durante la Edad Media se creía que la tierra "digería el agua salda del océano y lo excretaba en los ríos y manantiales" (Johannes Keple, 1571-1630), y que la escorrentía total era equivalente al volumen de agua de las precipitaciones y no fue hasta 1650, que el francés Perreault descubrió, en un estudio realizado en la cuenca del Sena, que el volumen de ese río representaba solamente la sexta parte del volumen anual de las precipitaciones.

En el siglo XV, Leonardo de Vinci (1452-1511) retomó estas ideas y trató de calcular los principales componentes del ciclo del agua, encontrando relaciones exactas entre el área, las velocidades y el caudal de los ríos.

B. Palissy (1510-1589) enseñó (sin gran reconocimiento por parte de sus contemporáneos) que la infiltración de las precipitaciones alimenta las aguas subterráneas.

P. Perrault (1608-1680) realizó mediciones de precipitaciones y estimaciones del flujo de ríos y reconoció que solo la sexta parte de las precipitaciones corre por los ríos, mientras que E. Mariotte (1620-1684) desarrolló la teoría que la infiltración de las precipitaciones alimenta el agua subterránea.

Halley, astrónomo inglés (1656-1742), usó un pequeño recipiente para estimar la evaporación del Mar Mediterráneo y concluyó que esta era suficiente para alimentar los ríos de la cuenca.

Con el descubrimiento del barómetro (Torricelli) y el empleo del pluviómetro (Benedicto Castelli) en el siglo XVII, así como las mediciones de caudales de los ríos en el siglo XVIII (Pitrot, 1731 y Woltman, 1790), se crearon las bases científicas para la medición de los principales componentes del ciclo del agua (Llamas, 1993).

Los trabajos experimentales del Ingeniero Henry Darcy (1803-1858) constituyeron un paso fundamental en el desarrollo de la Hidrología moderna, Él formuló la ley que lleva su nombre (Ley de Darcy), la cual puede expresarse por la fórmula:

$$Q = K\ A\ I \quad (1.1)$$

Donde:

K: coeficiente de permeabilidad (m/s).

A: Superficie atravesada por el agua (m^2).

I: Gradiente hidráulico (determinado por la distancia recorrida por el agua i y la diferencia de altura del nivel freático h).

El ciclo hidrológico o ciclo del agua es un proceso continuo en el cual el agua es evaporada desde los océanos, se mueve hacia los continentes como humedad del aire y produce precipitación (Antigüedad, 1998). La precipitación que cae sobre los continentes y tierras firmes se distribuye por varios caminos. Una parte es retenida

en el suelo y vuelve a la atmósfera por evaporación (conversión de agua líquida en vapor de agua), o puede pasar a la atmósfera en forma de vapor mediante respiración de las plantas (transpiración), la combinación de ambos fenómenos es llamada evapotranspiración. Otra porción se convierte en escorrentía superficial que alimenta los ríos. Finamente, una parte entra en el suelo como infiltración (escorrentía subterránea). Esta porción puede pasar de nuevo a los ríos o pasar a profundidades mayores como agua subterránea. Las aguas superficiales y subterráneas se mueven hacia zonas de más baja altitud y finamente descargan al mar desde donde, una poción puede volver a la atmósfera (Fig. 1.1).

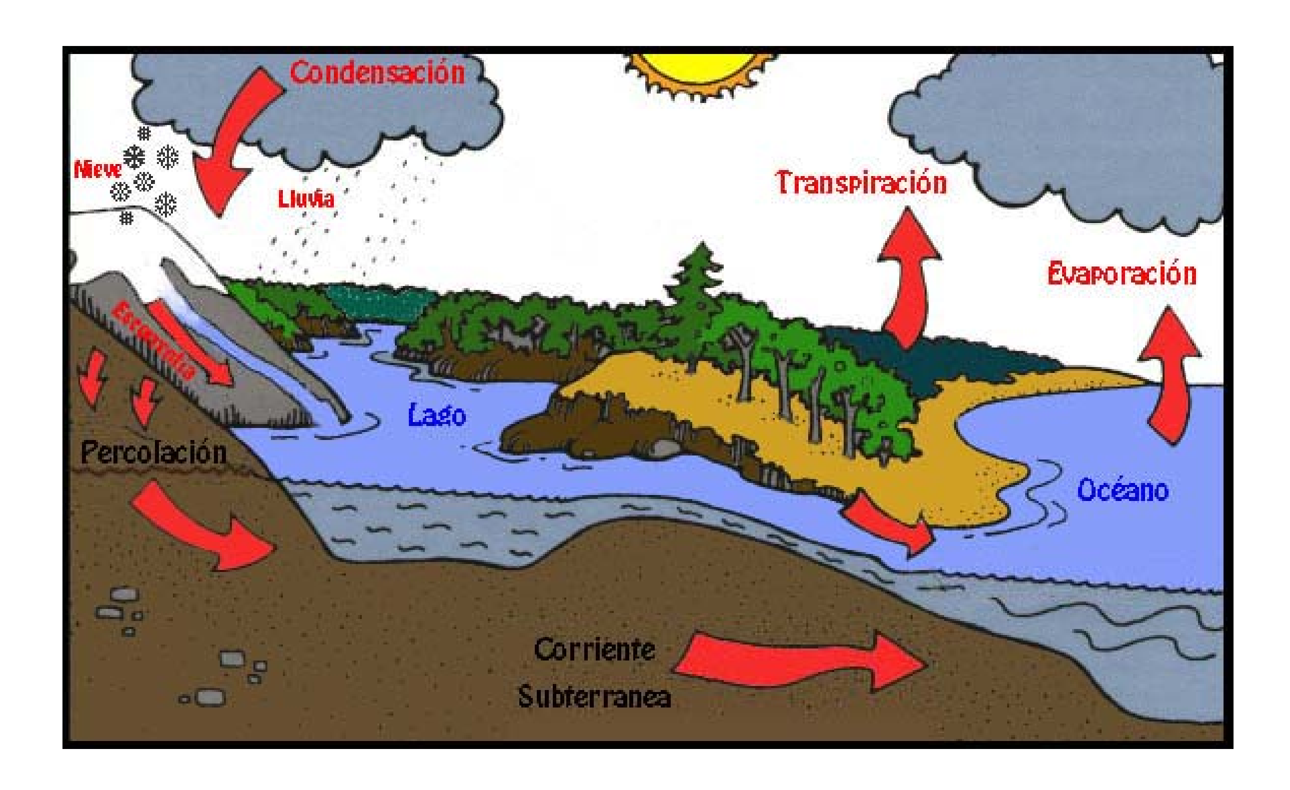


Figura 1.1. El ciclo del agua.

Según los cálculos de Lvovich (en Antigüedad, 1998), en la superficie de la Tierra cada año caen 520000 km^3 de precipitación y la evapotranspiración es aproximadamente la misma cantidad. El balance hídrico puede expresarse matemáticamente mediante las siguientes expresiones:

$$P = ES + ED + ET \quad (1.2)$$

$$E = ES + ED \quad (1.3)$$

$$H = P - ED \quad (1.4)$$

Donde:

P: precipitación.

E: escorrentía total.

ES: escorrentía subterránea.

ED: escorrentía directa o superficial.

ET: evapotranspiración.

H: humedad del suelo

En la tabla 1.2 se muestran los resultados de los cálculos de Lvovich a nivel continental:

Tabla 1.2. Resultados del balance hídrico a nivel planetario Lvovich (en Larionov, 1979)

Componente del Ciclo Hidrológico	Km^3
P	108400
E	38150
ES	12000
ED	26150
ET	70250
H	83250

El agua subterránea en relación con el medio rocoso

La ocurrencia de las aguas subterráneas está asociada a las formaciones geológicas más o menos permeables conocidas como acuífero, y su movimiento depende de las propiedades físicas de las rocas que lo componen. Este movimiento puede expresarse en términos de retención y rendimiento de agua (Keith Todd, 1970).

Algunos materiales como la arcilla, constituyen formaciones impermeables que pueden contener agua, pero son incapaces de trasmitir cantidades significativas de la misma. Existen otras formaciones prácticamente impermeables que no contienen ni trasmiten agua, como por ejemplo el granito (acuífogos).

La porción de roca o suelo no ocupada por materia mineral sólida, puede ser ocupada por el agua subterránea. Se caracteriza por su tamaño, forma y distribución.

La porosidad de un suelo o roca es una medida del contenido de espacios vacíos en relación con el volumen total. La misma depende del tipo de roca, tal como se indica en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Material Permeabilidad (%)

Suelos	50 -60
Arcilla	45-55
Limo	40 -50
Arena	30 -40
Grava y arena	20-35
Arenisca	10-20
Pizarra	1-10
Caliza	1-10

La porosidad original se debe a los procesos geológicos primitivos de las rocas ígneas y sedimentareas. Otros poros denominados secundarios, se han originado con posterioridad a la formación de la roca por agrietamiento, fisuración o disolución química. Atendiendo a su tamaño, estos poros o grietas pueden ser de dimensiones capilares o más grandes, pueden encontrarse aislados o constituyendo redes conectadas a través de conductos.

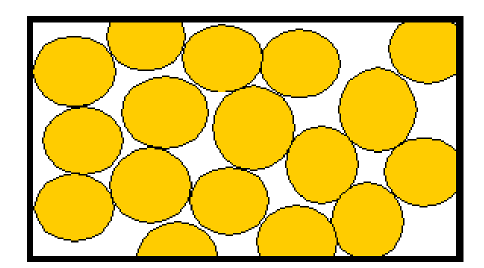
En la figura 1.2 se muestra algunos ejemplos de medios rocosas (acuíferos) y su relación con los tipos de poros.

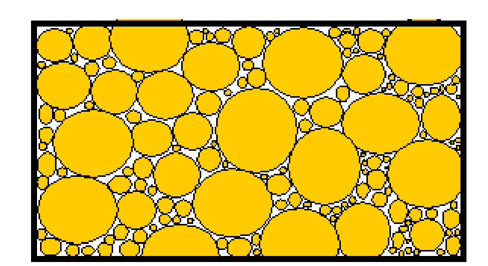
El 90 por ciento de los acuíferos aprovechables consisten en rocas no consolidadas, principalmente grava y arena.

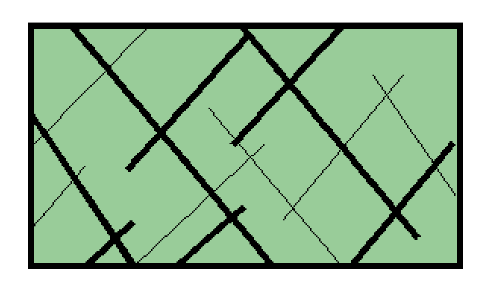
Las areniscas y conglomerados son formas cementadas de arena y grava, y por esa razón su permeabilidad y rendimiento han sido reducidos por el cemento. Los mejores acuíferos en areniscas son aquéllos que se encuentran sólo parcialmente cementados. Los conglomerados poseen una distribución limitada y no son de gran importancia como acuíferos.

Las rocas cristalinas y metamórficas son prácticamente impermeables, por lo que no presentan propiedades acuíferas importantes. Los suelos arcillosos tampoco presentan estas propiedades, debido a su capacidad para retener y no trasmitir el agua.

Las propiedades acuíferas de las calizas dependen de la densidad, porosidad y permeabilidad de estas rocas. Los acuíferos más importantes desarrollados en este tipo de medio, se caracterizan por presentar una apreciable porción de roca que ha sido disuelta o removida. Las oquedades dentro de las rocas pueden variar desde tamaños microscópicos hasta grandes cavernas, especialmente las de tipo carbonatadas por ser solubles y susceptibles de disolución química.







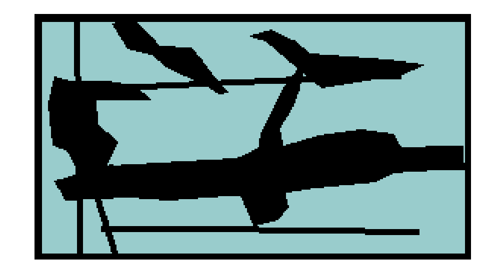


Figura 1.2. Medios rocos y tipos de poros: 1 (arriba, izquierda)- Acuífero poroso; 2 (arriba, derecha)- Acuífero con poros cementados; 3 (debajo, izquierda)- Acuífero en grietas; 4 (debajo, derecha)- Acuífero cavernoso.

Menos frecuentemente se originan acuíferos importantes en el yeso y otras rocas solubles.

En el proceso de disolución del carbonato de calcio ($CaCO_3$) juega un importante papel el dióxido de carbono (CO_2) originado en el suelo mediante los procesos microbiológicos de descomposición de la materia orgánica. En este tipo de acuífero el agua circulante tiende a incrementar la permeabilidad al aumentar el espacio poroso y las grietas. Por lo general, en los terrenos calcáreos desarrollados recientemente, el drenaje subterráneo es abundante y se crean grandes embalses de aguas subterráneas.

Circulación del agua subterránea y tipos de acuíferos

La circulación del agua subterránea depende de la zona hidrogeológica por donde ésta se mueve. Aunque estas zonas han sido denominadas en forma distinta por diferentes especialistas, en general se pueden distinguir las siguientes: zona no saturada o de aireación; zona freática o saturada y zona de saturación y circulación profunda.

La zona de aireación se caracteriza por presentar espacios vacíos que pueden ser ocupados por aire o agua. Ha sido subdividida en zona de agua del suelo, zona intermedia y zona capilar, según se encuentre más cercana a la superficie del suelo, en un nivel más distante o próximo al nivel que limita la zona freática o de saturación.

El espesor de la zona de aireación depende del tipo de suelo y de la vegetación. Juega un importante papel en el desarrollo agrícola. En esta zona, una parte del agua que se infiltra humedece el suelo y es retenida por las raíces de las plantas que intervienen en el proceso de evapotranspiración. Otra parte logra infiltrarse hasta la zona freática.

En la zona saturada, el agua subterránea llena todos los intersticios de las rocas, la porosidad es una medida directa del contenido de agua por unidad de volumen.

Una parte de esta agua drena hacia horizontes acuíferos más profundos o en sentido vertical, hacia ríos, lagos o el mar. Otra parte puede ser extraída por el hombre con fines de abasto mediante bombeo.

La zona de saturación y circulación profunda, está asociada al drenaje profundo, y se caracteriza por el hecho de que las aguas presentan por lo general elevados contenidos de minerales y gases disueltos. Suelen presentar propiedades minero medicinales apropiadas para la cura de diferentes enfermedades. Emergen al exterior a través de manantiales o pozos perforados por el hombre.

Según la constitución de los materiales geológicos que limitan al acuífero, los mismos se denominan libres o confinados. Los acuíferos libres son aquéllos que sólo presentan una capa impermeable subyacente y en los bordes de la cuenca subterránea, no así en su parte superior. Se alimenta directamente de las precipitaciones. La composición química de las aguas que se mueven en este tipo de acuífero refleja las propiedades litológicas del mismo.

Los acuíferos confinados también denominados artesianos, presentan además una capa impermeable suprayacente que no permite su alimentación directa, sino a partir de una zona distante donde el material acuífero queda expuesto a la infiltración de las precipitaciones. La composición química de las aguas que discurren en los acuíferos confinados es muy constante y no refleja las propiedades del material rocoso del sitio de muestreo, sino del material que forma parte de su zona de alimentación.

Otra característica de los acuíferos confinados, es que cuando el hombre abre un pozo en los mismos, el agua brota espontáneamente con un caudal prácticamente constante, debido a que el agua se encuentra sometida a una elevada presión hidrostática a consecuencia del confinamiento.

Relación de las aguas minerales y termales con el ciclo hidrológico

En general, se considera agua mineral la que posee estable su temperatura, caudal y composición química y biológica y agua termal la que posee una temperatura superior en varios grados a la temperatura del suelo o del aire. Por lo general son aguas subterráneas del drenaje profundo, que pueden ser de tipo meteórico (asociadas al ciclo hidrológico), proceder de cuencas artesianas que han permanecido durante muchos años al margen del ciclo hidrológico, o de origen volcánico (aguas juveniles), que al emerger por manantiales se incorporan por primera vez al ciclo hidrológico.

La temperatura de las fuentes termales, en ocasiones cercanas a 100 ^{o}C, puede deberse a la actividad volcánica o a movimientos intensos de la corteza terrestre (por ejemplo en zonas de fallas y subsidencia de placas). En general, las regiones que presentan estas fuentes, poseen un gradiente geotérmico superior a la media que es del orden de 3 ^{o}C por cada 100 m de profundidad.

Debe señalarse, no obstante, que más del 95 % de las aguas minerales son de origen meteórico y por tanto, están relacionadas con el ciclo hidrológico. Estas aguas proceden de acuíferos profundos, que yacen generalmente en condiciones artesianas y su ascenso a la superficie se origina a través de fallas o contactos litológicos. En la figura 1.3 se ilustra el movimiento de un agua mineral de origen meteórico.

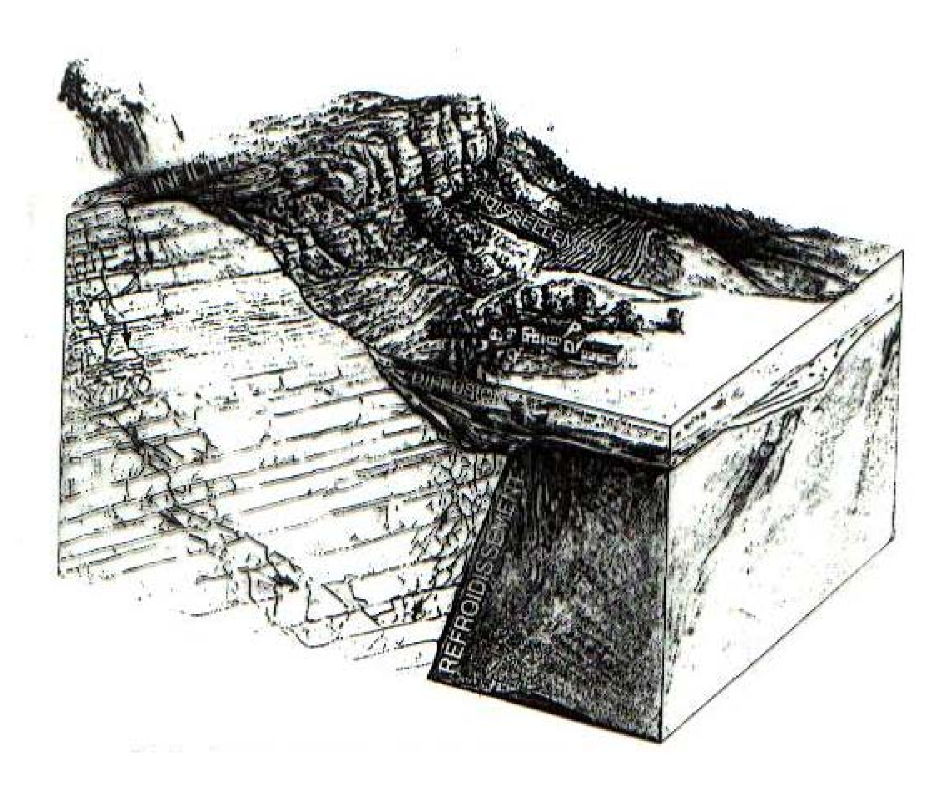


Figura 1.3. Agua mineral de origen meteórico que asciende a la superficie por las grietas asociadas a una falla (tomado de Pomerol y Ricour, 1992).

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 2. Análisis químico y calidad de las aguas

Análisis químico del agua

La determinación de las propiedades químico-físicas de un agua natural, constituye una herramienta imprescindible para los hidrólogos, hidrogeólogos, karstólogos, geomorfólogos, ingenieros sanitarios y otros especialistas relacionados con el agua.

La primera fase de todo trabajo hidrogeoquímico, comprende el estudio bibliográfico y visitas de reconocimiento en el área objeto de estudio. En esta etapa también se toman muestras, las cuales se analizan con fines de orientación.

Para la aplicación de los métodos hidrogeoquímicos en el estudio de la disolución hídrica, es necesario tomar en cuenta el balance hídrico y parámetros geoquímicos que caractericen a cada sistema, relacionando el volumen de infiltración y circulación del agua con la composición química de la misma en el área de descarga del acuífero. Con ese objetivo, en la segunda fase del trabajo se seleccionan los puntos o estaciones de observación sistemática y se instalan los equipos de registro o medición necesarios para el control de las precipitaciones, los caudales y el quimismo de las aguas.

La composición química de las aguas meteóricas está controlada por los equilibrios químicos de los carbonatos y de otros minerales y varía al cabo del tiempo. Por esta razón, los análisis químicos y las mediciones de pH, así como la conductividad eléctrica deben hacerse “in situ”. En muchos países, lamentablemente se acostumbra a hacer los análisis y mediciones en el laboratorio, muchas veces hasta semanas después de tomada la muestra, cuando éstas en la práctica, carecen de valor para interpretar los fenómenos de la naturaleza.

En el caso de las aguas minerales, estos equilibrios químicos son más sensibles, de ahí que debido a la manipulación de las muestras se produzcan cambios en el estado de los equilibrios y la composición química que se obtiene en el laboratorio, en muchas ocasiones, dista mucho de la que pose realmente el agua en la fuente mineromedicinal.

Otra práctica inadecuada consiste en tomar la muestra dejando una cámara de aire, lo cual favorece el escape del CO_2 y el H_2S disueltos en el agua hacia la fase gaseosa, donde estos gases son más solubles. Esto da lugar a la recombinación de iones y a la precipitación de minerales (con disminución en la conductividad eléctrica) y al aumento del pH.

Los primeros métodos hechos en el campo para la caracterización de las aguas kársticas consistían en el uso de tabletas, las cuales añadidas al agua cambiaban el

color (Smith, 1965). Estas fueron empleadas por los geomorfólogos ingleses en sus primeros estudios para la determinación de la denudación química en regiones kársticas. Algunas variantes de este método, se han continuado empleando por especialistas de diferentes países (Gams, 1979; Garay y Morell, 1989).

La mayoría de los karstólogos norteamericanos y algunos europeos han utilizado hasta años recientes algunas mediciones de campo, principalmente la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica, así como mediciones de HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+} por análisis volumétrico (Corbel, 1959; Ek, 1973). Los cálculos del grado de agresividad del agua se han realizado por medio de computación (Wigley, 1977), empleando los índices de saturación de la calcita, la dolomita y la p CO_2 en equilibrio.

Bray (1977 b) y Fagundo (1982) han sugerido el uso de la conductividad eléctrica para medir la agresividad de un agua. Estos últimos métodos se basan en la determinación previa de correlaciones lineales entre la conductividad eléctrica, la dureza o las concentraciones de HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}. El empleo de ecuaciones de correlación matemática entre la conductividad eléctrica y algunos parámetros químico-físicos como la mineralización (Bakalowicz, 1974), ha permitido calcular la cantidad de calcita disuelta en las aguas que emergen de un macizo carbonatado.

El empleo de marchas analíticas de campo, se lleva a cabo desde hace muchos años por investigadores polacos y de otras nacionalidades (Markowicz y Pulina, 1979; Aminot, 1974, Krawczyk, 1992), incluyendo a los de Cuba (Pulina et al, 1984; Fagundo et al, 1981; 1986; Rodríguez et al, 1989). Las mediciones que se hacen más comúnmente en condiciones de campo son: la temperatura, el pH, la conductividad eléctrica; así como los análisis químicos de CO_2 disuelto, HCO_3^-, CO_3^{2-} , Cl^-, SO_4^{2-} , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Los elementos alcalinos se suelen reportar como $Na^+ + K^+$, mediante la diferencia de aniones y cationes. Además, una réplica de la misma muestra se suele preservar en el campo por adición de un ácido mineral fuerte y luego se lleva al laboratorio, donde se determina Na^+ y K^+ por fotometría de llama; así como los microcomponentes y elementos trazas, mediante absorción atómica, fluorescencia de rayos X u otra técnica analítica. En la actualidad se usan también los métodos de cromatografía iónica para el análisis tanto de los aniones como de los cationes en muestras de aguas y suelos.

Los cambios en la composición química de las muestras resultan usualmente de la pérdida de CO_2, pérdida de calcio por precipitación de $CaCO_3$, oxidación de H_2S a sulfato (SO_4^{2-}), precipitación de dióxido de silicio (SiO_2) en forma de cuarzo o calcedonia; así como oxidación y precipitación de hierro y manganeso.

Entre los componentes que prácticamente no se afectan por el almacenamiento de la muestra se encuentran el sulfato (siempre que no haya H_2S pues es ese caso éste, al oxidarse, incrementaría el contenido de SO_4^{2-}), litio, sodio, potasio, fluoruro, bromuro, yoduro y boro. Otros microconstituyentes, sin embargo, tienden al cabo del tiempo a adherirse a las paredes del frasco acusando una concentración menor a la

real. Por tal razón se suele preservar parte de la muestra, mediante tratamiento con un ácido mineral como el ácido nítrico y conservación en frío antes de enviar al laboratorio.

La precisión de los análisis químicos se controla mediante diferentes métodos, entre éstos la diferencia entre aniones y cationes que no debe exceder de un cierto valor. También se suele emplear la ecuación de balance:

$$e = \frac{\sum_{i=1}^{n} Cationes - \sum_{i=1}^{n} Aniones}{\sum_{i=1}^{n} Cationes + \sum_{i=1}^{n} Aniones} \quad (2.1)$$

Donde, e: Error, en %.

En aquellos casos en que el error calculado por la ecuación anterior sea superior al 10 %, se debe repetir el análisis o desechar la muestra.

Otro método útil para calcular el error del análisis consiste en la comparación entre la conductividad eléctrica real y la teórica, calculada mediante la ecuación:

$$CE_T = \sum_{i=1}^{n} \left(\alpha_i C_i S_i\right)^f \quad (2.2)$$

Donde, CE_T: Conductividad eléctrica teórica a 25 °C.

Si: Conductividad específica equivalente de cada ion i a dilución infinita y 25 °C (Tabla 2.1).

Ci: Concentración de cada ion i, en miliequivalentes por litro (meq/L).

α_I: Fracción de iones libres que aportan a la conductividad eléctrica

f: Factor exponencial empírico que depende de la concentración y del tipo de agua.

Tabla 2.1. Conductividad eléctrica específica equivalente de cada ion a dilución infinita (CS_i) a la concentración de 1 meq/L y a 25 °C

Ion	**Cs_i (µS/cm)**	**Ion**	**CS_i (µS/cm)**
$HCO3^-$	42,4	Ca^{2+}	57,7
Cl^-	73,5	Mg^{2+}	50,6
$SO4^{2-}$	75,5	Na^+	49,2
$NO3^-$	69,0	K^+	72,9

Para calcular el error del análisis se puede emplear la fórmula:

$$e = \frac{CE_T - CE_R}{CE_R} \cdot 100 \quad (2.3)$$

donde:

CE_R: Conductividad eléctrica real a 25 °C.

Las determinaciones se consideran precisas cuando el porcentaje de error es menor de 5. En el caso de los análisis de campo, no se conocen los contenidos de los iones Na^+ y K^+, se calcula por diferencia entre los aniones y el resto de los cationes, y se puede tomar $Na^+ + K^+ = Na^+$, teniendo en cuenta que en las aguas naturales $Na^+ >> K^+$.

Para la determinación de la calidad de los datos hidroquímicos correspondientes a aguas termales, se han propuesto los siguientes criterios (Urbani, 1991):

- Revisión del balance de aniones y cationes. La diferencia entre ambas sumas no debería sobrepasar el 6 %. Esto no es aplicable cuando la suma de los meq/l de aniones o cationes sea menor o igual a 5, igualmente cuando el TSS sea mayor de 1 000.

- Comparación del TSS determinado y el calculado.

- El TSS debería variar entre 0,55 y 0,77 x Conductividad.

- (Suma de aniones/Suma de cationes en meq/L) x 100 debe ser aproximadamente igual a la conductividad.

- Sospechar del análisis sí: a) $Na^+ = 0$; b) $Ca^{2+} = 0$ y $Mg^{2+} > 2$ mg/L; c) $K^+ > Na^+$, si ambos tienen > 5 mg/L.

Hoy día, también se incluyen en las marchas analíticas aquellos indicadores de la actividad del hombre en el medio ambiente, especialmente los componentes de los ciclos del nitrógeno (NH_4^+, NO_3^-, NO_2^-) y el fósforo (ortofosfato y fosfato total); la demanda química de oxígeno (DQO) y otras técnicas empleadas en la caracterización de aguas residuales.

Otros métodos de medición empleados en los estudios hidroquímicos son los llevados a cabo con equipos electrónicos portátiles o sistemas automatizados de registro o adquisición de datos, que miden uno o varios indicadores como: temperatura, pH, conductividad eléctrica, potencial redox, oxígeno disuelto (Llorent, 1988; Matia, 1988); así como algunos iones mediante sensores y electrodos selectivos.

El estudio del comportamiento químico-físico de las aguas kársticas mediante análisis químico completo de campo, con registro continuo de los caudales en diferentes emergencias de una cuenca kárstica, disponiendo de la información de los elementos del clima (temperatura, humedad relativa y precipitación) se ha abordado en diferentes bases experimentales (Pulina, 1971; Bakalowicz, 1979, 1992; Paterson, 1972). En Cuba, las primeras experiencias de este tipo se llevaron a cabo en el macizo del Pan de Guajaibón, en la Sierra del Rosario (Rodríguez et al, 1989), donde se realizaron estudios relacionados con la dinámica y evolución del karst en condiciones tropicales y fue necesario hacer mediciones cuantitativas de la intensidad de la denudación química. Estudios similares, aunque con una frecuencia

de observación menos sistemáticas y con menos recursos se habían hecho con anterioridad en la cuenca del río Cuyaguateje (Fagundo et al, 1981).

Empleo de relaciones iónicas

El uso de relaciones iónicas en la caracterización de las aguas naturales, también aparece reportado con frecuencia en las revistas y libros sobre el karst. Estas relaciones se expresan en miliequivalente por litro (meq/L) y van precedidas de la letra r, que significa relación, las cuales reflejan las diferentes propiedades de interacción con el medio. Entre las principales relaciones empleadas se destacan las siguientes:

$r\frac{Mg^{2+}}{Ca^{2+}}$: Refleja la relación entre la calcita y la dolomita en las aguas naturales que se mueven por silicatos, es una expresión del grado de acidez de estas rocas.

$r\frac{Ca^{2+}}{Na^{+}}$: Relación entre la calcita y la halita u otras fuentes de Na^{+}. En las aguas kársticas esta magnitud es muy superior a 1, excepto en aquellas que alcanzan grandes profundidades o participan en el proceso de mezcla con el agua de mar. En esos casos pueden tomar valores muy inferiores a la unidad.

$r\frac{K^{+}}{Na^{+}}$: Está relacionada con el intercambio iónico que experimentan las aguas subterráneas, en la zona del suelo, con las arcillas y otros tipos de rocas. Se ha empleado para distinguir diferencias entre aguas superficiales (Christopher, 1975) y para interpretar el drenaje en diferentes regiones kársticas (Christopher, 1977).

$r\frac{HCO_3^{-}}{Cl^{-}}$: Explica la relación entre los minerales calcita y halita disueltos en el agua, así como el grado de intrusión de las aguas marinas en los karsts litorales.

$r\frac{SO_4^{2-}}{Cl^{-}}$: Relación entre el yeso y la halita u otros agentes ajenos al karst.

$r\frac{Cl^{-}-(Na^{+}+K^{+})}{Cl^{-}}$: Esta relación se utiliza para determinar el denominado índice de cambio de base, el cual relaciona los iones cambiados en una reacción de intercambio iónico y los iones previamente existentes en el medio.

$r\frac{Cl^{-}-(Na^{+}+K^{+})}{SO_4^{2-}+HCO_3^{-}+NO_3^{-}}$: Esta relación se denomina índice de desequilibrio y se ha utilizado también por los hidrogeólogos.

Con el objetivo de caracterizar las aguas naturales con fines geológicos, también se suelen emplear otras relaciones iónicas tales como:

$$r\frac{Li^{+}}{Na^{+}}, r\frac{Fe^{2+}}{Cl^{-}}, r\frac{Br^{-}}{Cl^{-}}, r\frac{I^{-}}{Cl^{-}}$$

Además se emplean en la caracterización hidrogeoquímica, los contenidos de SiO_2, CO_2, algunos elementos minoritarios y otros parámetros químico-físicos e hidrológicos. Algunas de estas relaciones y otras similares son utilizadas también con el objetivo de caracterizar sistemas geotérmicos (Urbani, 1991).

Algunos kárstologos españoles han empleado las relaciones iónicas señaladas anteriormente para describir las propiedades de las aguas kársticas de una cuenca determinada (Fernández Rubio y Eraso, 1975; Castillo y Eraso, 1975), así como otras adicionales:

$$r\frac{Cl^- - Na^+}{Cl^-}, \frac{Ca^{2+} + Mg^{2+}}{Na^+}, \frac{Ca^{2+} + Na^+}{Na^+ + K^+}$$

El estudio de las modificaciones producidas por las aguas marinas en el karst costero, se ha abordado mediante la utilización de algunas relaciones iónicas (Morell et al, 1986; 1988). Todas estas expresiones de relación iónica se han implementado en el algoritmo denominado AGMAR (Fagundo et al, 1986); así como en el sistema computarizado SAPHIQ (Alvarez et al, 1993).

Representación gráfica de la composición química de las aguas minerales

La representación gráfica de los datos hidroquímicos constituye una herramienta de trabajo muy eficiente en la interpretación de las propiedades de un agua, así como para hacer comparaciones. También permite ver con facilidad el comportamiento y evolución de un agua en un territorio determinado y a través del tiempo (Fagundo, 1996).

Para la representación gráfica de los análisis de las aguas mineromedicinales son muchos los métodos propuestos, pero ninguno alcanza el ideal de expresar de manera clara y rotunda la mineralización total y la concentración porcentual en miliequivalentes de los diferentes iones, parámetros indispensables para clasificar un agua (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994).

Entre los métodos gráficos más utilizados se destacan los siguientes: diagrama de barra, diagrama circular, diagrama de Stiff, diagrama triangular, diagrama vertical.

Los diagramas de barras o de columna se han empleado ampliamente por su sencillez. La composición química se puede expresar en mg/l, meq/l o % meq/l. La forma más común consiste en presentar en la columna de la derecha los porcentajes de los miliequivalentes de aniones en el orden Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^- de arriba hacia abajo y en la columna de a izquierda, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}. (Fig. 2.1)

El diagrama circular expresa la composición mediante un círculo, cuyos ángulos son proporcionales a las concentraciones y sus radios o diámetros al total de sólidos disueltos, mientras que la suma de los aniones y de los cationes es igual a 180^0. Constituye uno de los métodos más útiles para expresar la composición química en el mapa de una zona.

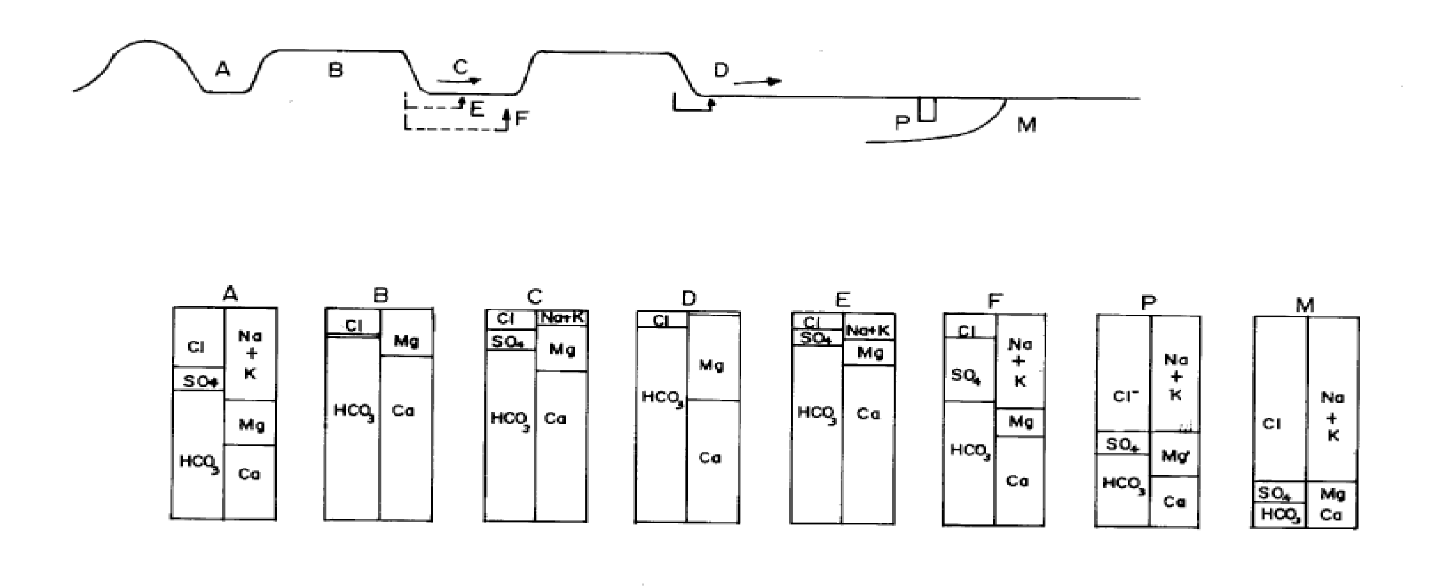
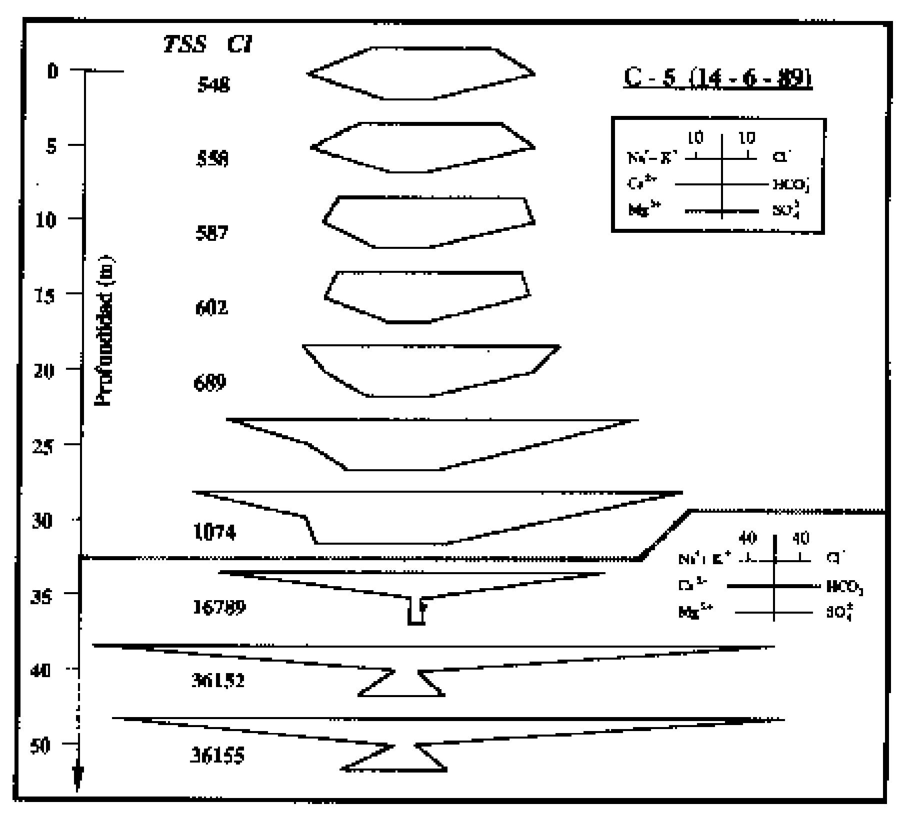


Fig. 2.1. Representación de la composición química de las aguas de la cuenca del río Cuyaguateje mediante diagramas de barras (Fagundo et al, 1982).

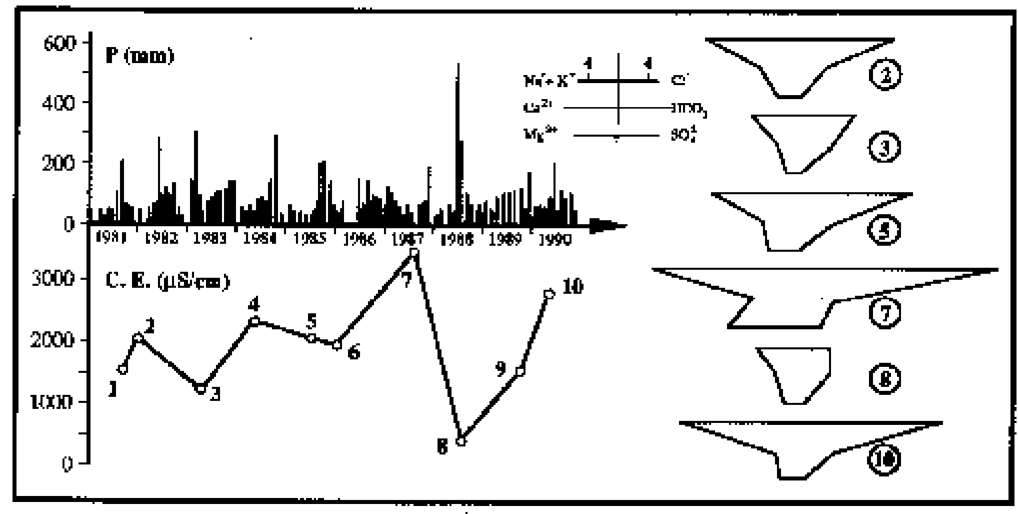
El diagrama de Stiff (1951) emplea un sistema de ejes horizontales paralelos y un eje vertical. En cada uno de estos se coloca un ion determinado. Una forma adecuada consiste en colocar en los ejes de la izquierda las concentraciones (meq/l) de los iones Na^{+} + K^{+}, Ca^{2+} y Mg^{2+} de arriba hacia abajo y, en el mismo orden, en los ejes de la derecha, los iones Cl^{-}, HCO_3^{-}+ CO_3^{2-}, así como SO_4^{2-}. Este método permite apreciar y comparar en forma rápida los diferentes tipos de agua, cuando éstas se encuentran en cantidades limitadas.

Los diagramas hidroquímicos de Stiff son especialmente útiles cuando se quiere apreciar cambios en el comportamiento del agua con la profundidad del pozo en determinado tiempo, debido a condiciones climáticas, hidrogeológicas o a efectos antrópicos. En la figura 2.2 a y 2.2 b se muestra: a) la variación de la composición química de un agua en un pozo muestreado en condiciones estáticas en la Ciénaga de Zapata, la cual tiende a la salinización con la profundidad debido a la intrusión marina; b) la variación temporal de la composición del agua de un acueducto, en la misma ciénaga, la cual está controlada por el régimen de lluvia y la explotación del acuífero.

Los mapas hidrogeoquímicos ofrecen una valiosa información sobre las relaciones existentes entre el quimismo de las aguas y las condiciones geológicas, así como físico-geográficas, cuando se superponen en el mismo, la litología presente o la red de drenaje y los diagramas circulares (Fig. 2.3) o de Stiff (Fig. 2.4) con la composición química de las aguas.



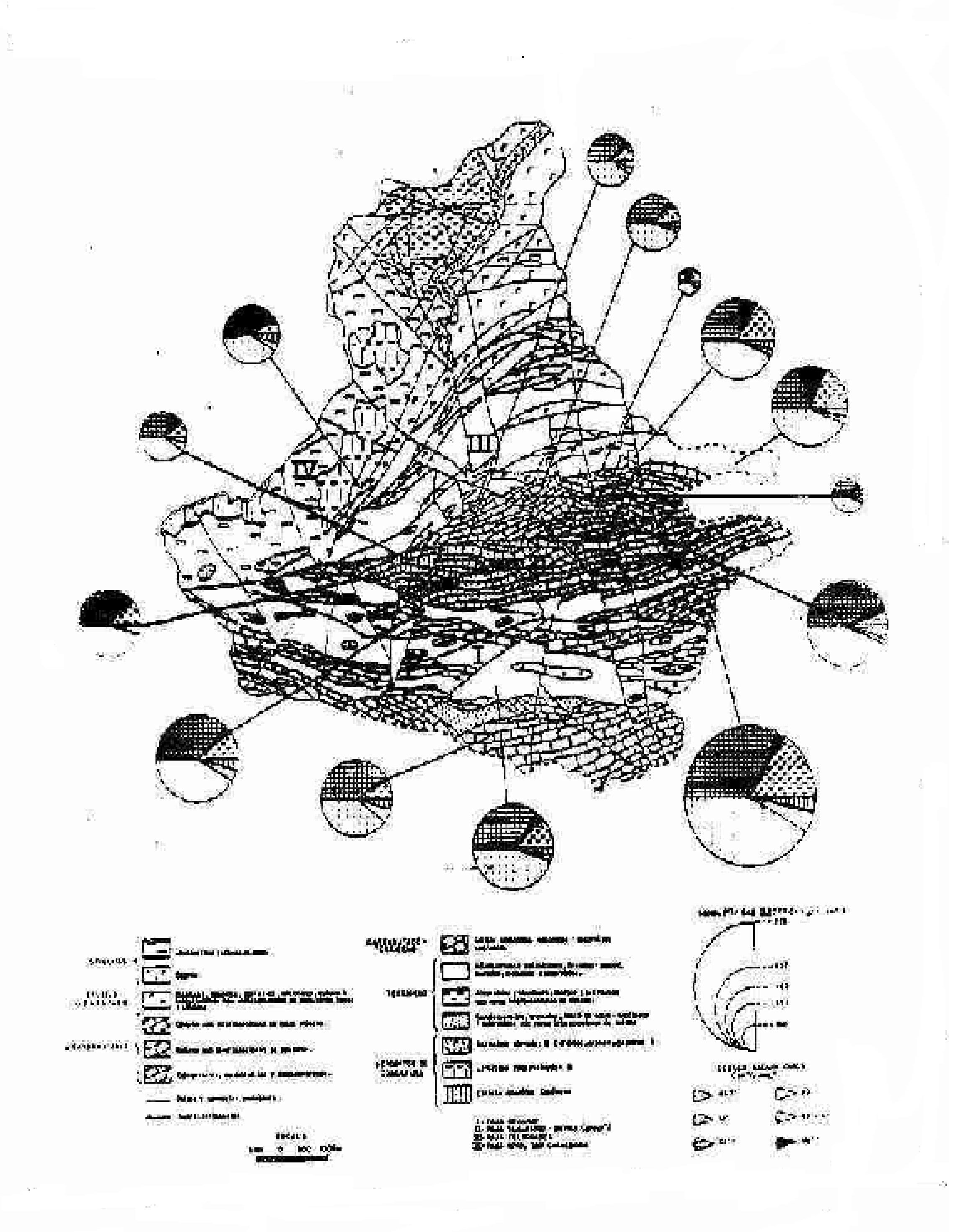
Composición química de las aguas de un pozo muestreado en la ciénaga de Zapata por batometría a diferentes profundidades



Correlación entre las precipitaciones, la conductividad eléctrica y la composición química de una fuente de abasto de la ciénaga de Zapata (período 1981-90)

Figura 2.2. Representación de la composición química de aguas salinizadas mediante diagramas de Stiff.

ra del



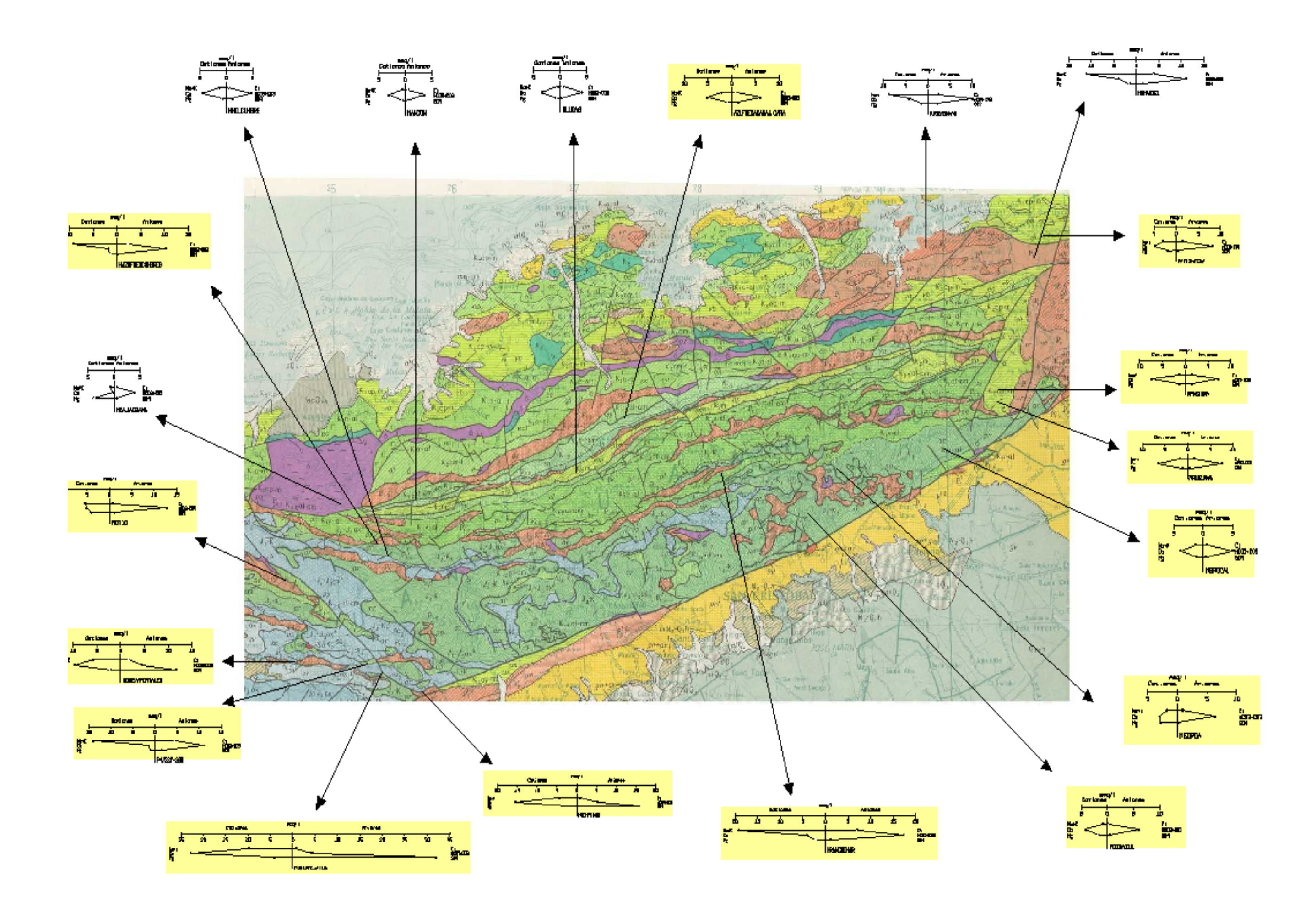


Fig. 2.4 Representación de la composición química de las aguas de la Sierra del Rosario mediante diagramas de Stiff.

Otro método gráfico utilizado para la representación de la composición química de un agua es el de tipo triangular. El más sencillo consiste en el empleo de dos triángulos equiláteros, uno para los aniones y otro para los cationes, donde cada vértice representa 100 % de un ion particular.

Schoeller ha propuesto el uso de un triángulo único, en el cual sobre los ejes se representa la concentración (% meq/l) de Cl^- y Na^+; HCO_3^-+ CO_3^{2-} y Ca^{2+}; SO_4^{2-} y Mg^{2+}. Las concentraciones aniónicas determinan un punto y las catiónicas otro. El agua queda definida por el eje que une ambos puntos.

Los diagramas triangulares de Hill y Piper tienen como ventaja con relación a los anteriores, que permiten representar un gran número de muestras en un sólo gráfico.

En éstos, los triángulos de aniones y cationes ocupan los ángulos inferiores izquierdo y derecho con sus bases alineadas. La parte central del diagrama posee forma de rombo y sobre éste se proyectan los puntos de cada uno de los triángulos por medio de una recta paralela al borde superior del rombo. La intersección de estas dos rectas representa la composición del agua con respecto a una determinada agrupación de aniones y cationes (Fig. 2.5).

Se debe destacar las posibilidades que ofrecen los diagramas de tipo vertical en la representación gráfica de la composición química de un grupo numeroso de muestras. En estos diagramas se coloca en el eje de ordenadas la concentración (en mg/l, meq/L o % meq/L) y en el eje de las abscisas los distintos iones presentes. El más usado de estos es la variante propuesta por Schoeller, en la cual la composición química se expresa en unidades logarítmicas.

Recientemente se ha propuesto por Defrancesco (1991) un tipo de diagrama circular (Fig. 2.6) en el cual se representa en una escala logarítmica tanto macro como microconstituyentes y en la misma gráfica se representa la composición de la muestra estudiada y la del patrón de agua potable, mineral o de bebida envasada según la norma correspondiente (Tillán et. al, 1996).

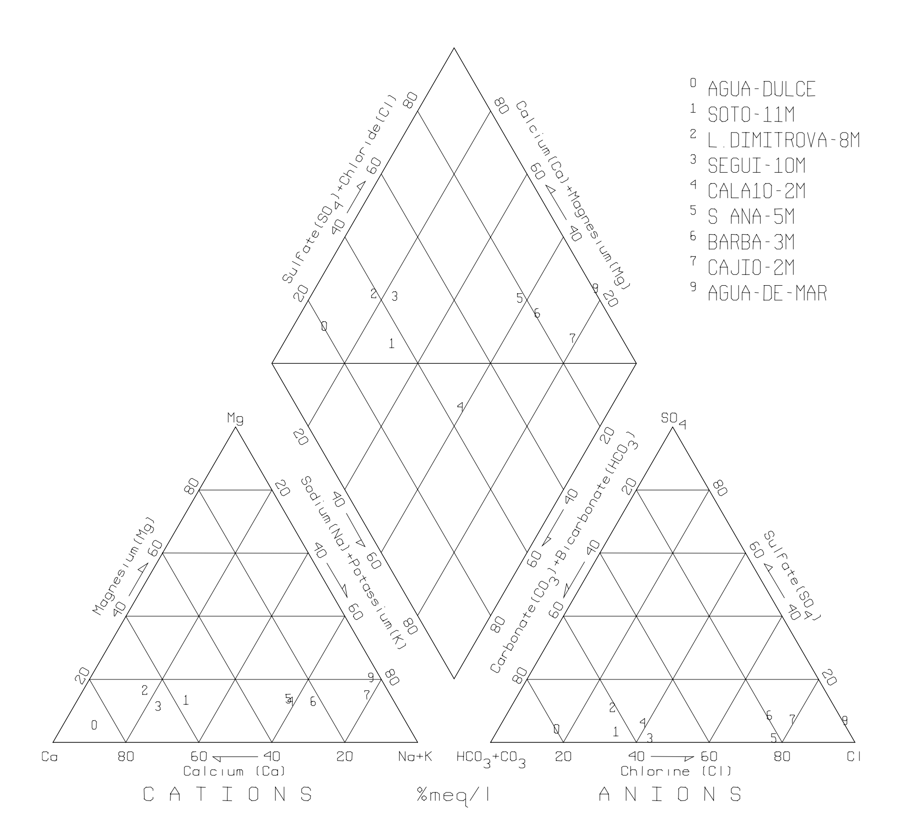


Figura 2.5. Diagrama de Piper-Hill-Langelier. Sector hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de La Habana

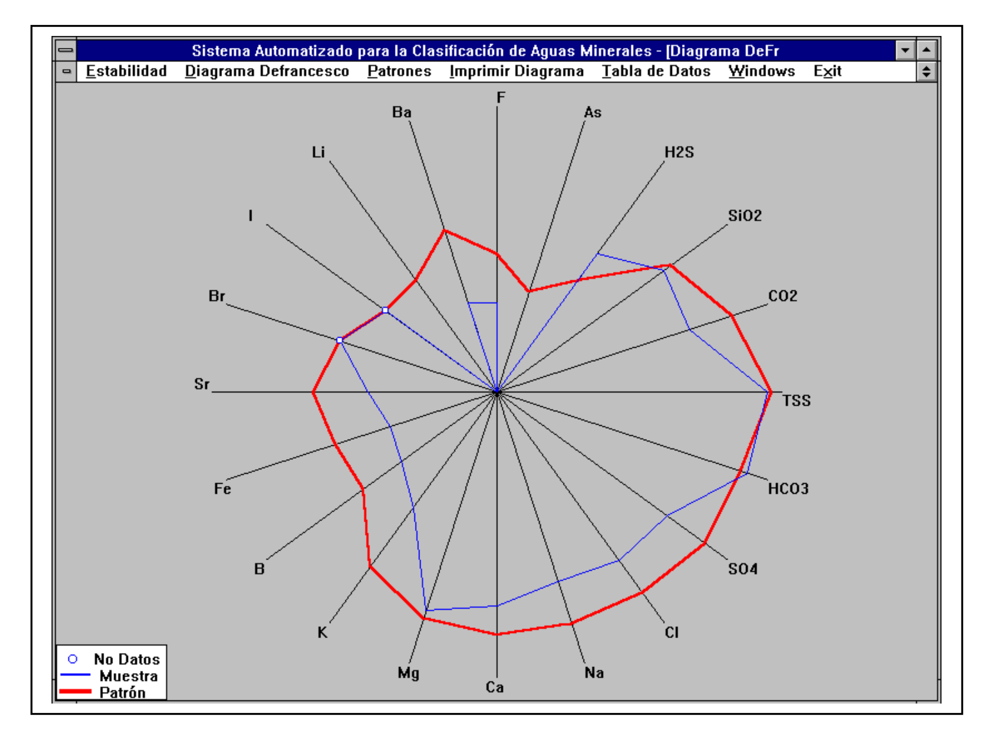


Fig. 2.6. Diagrama Hidroquímico Defrancesco donde se comparan los datos del pozo PH10 de San Miguel de los Baños con la Norma Cubana de Agua Mineral.

Representación de la composición química de las aguas mediante sistemas de tipo geoestadístico y SIG.

Los sistemas automatizados basados en métodos geoestadísticos, tales como SURPER, GRAFER y otros integrados en paquetes de programas de tipo hidrogeoquímico, han sido ampliamente utilizados en los últimos años para representar variables en forma espacial. Ello ha permitido la creación de mapas de contenidos iónicos y de otras propiedades hidrogeológicas. En particular el sistema SURFER, que usa funciones de Krigeage o Kriging, realiza mapas de isocontenidos basados en un sistema de interpolación de las variables, las cuales son distribuidas en el espacio de dos dimensiones (Figura 2.).

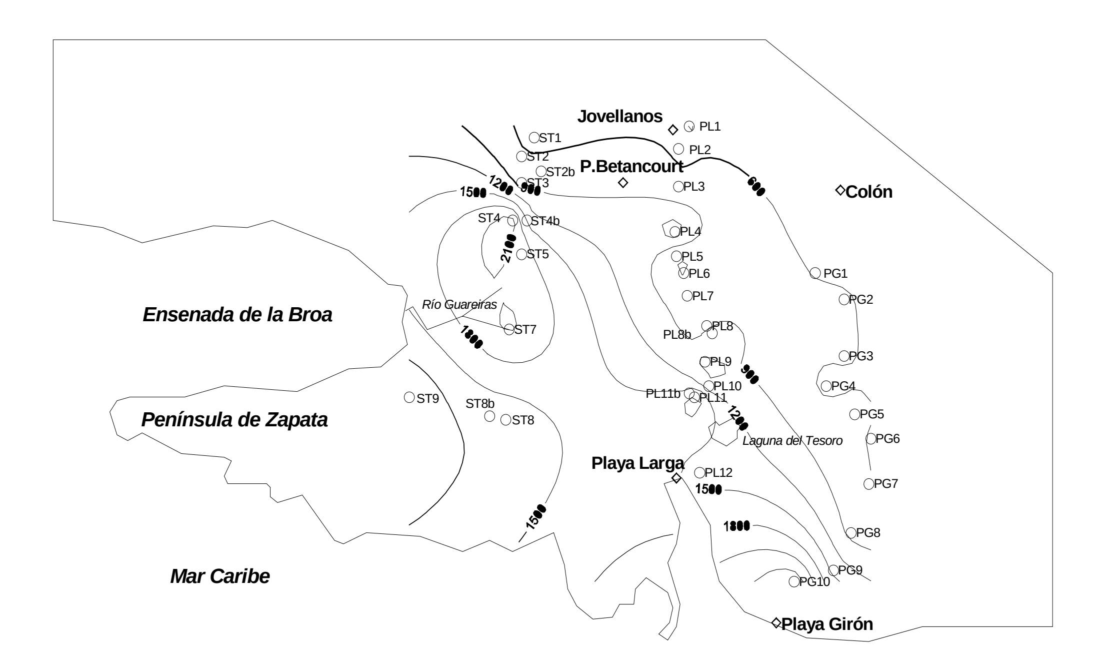


Figura 2.7. Mapa de isolíneas de conductividad eléctrica en la Ciénaga de Zapata.

Más recientemente se han introducido los Sistemas de Información Geográficos (SIG), que mediante un grupo de opciones crea mapas similares con más facilidad (Figura 2.8).

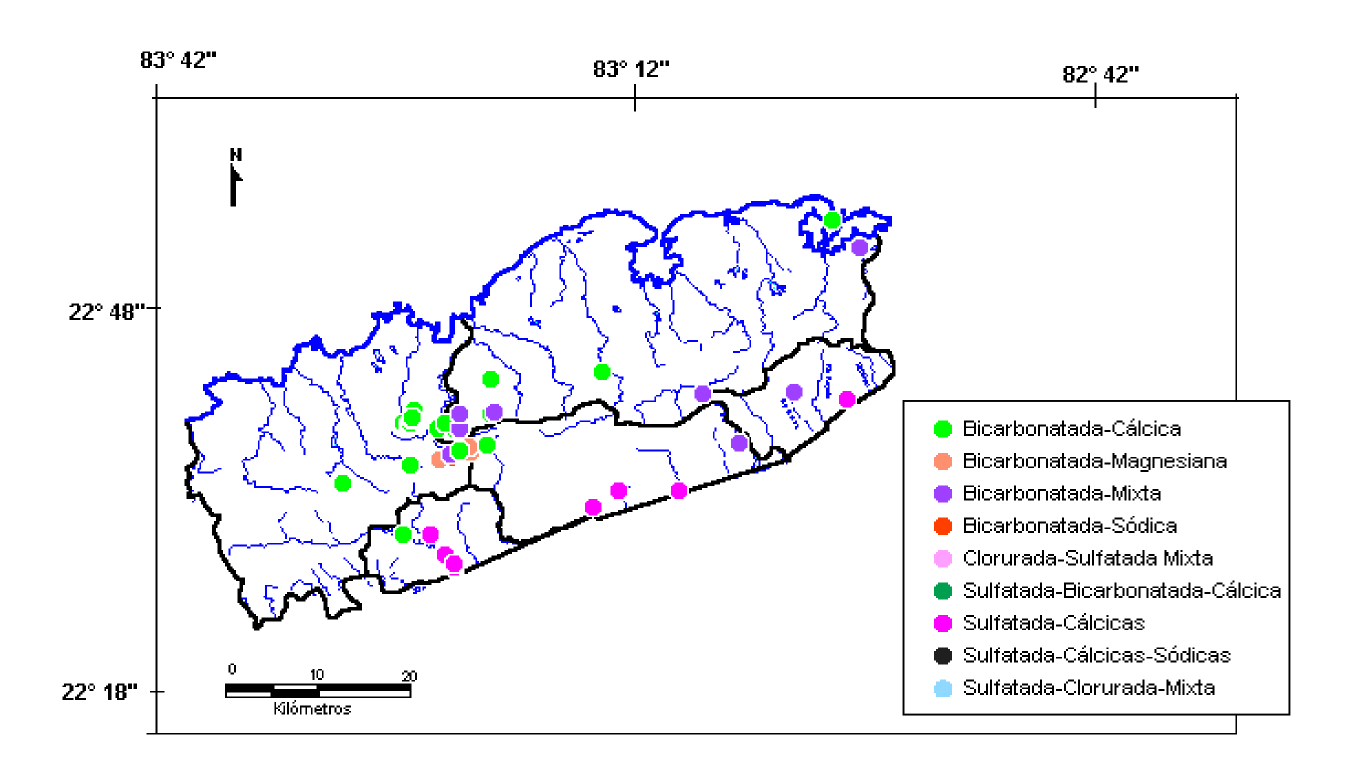


Figura 2.8. Distribución espacial de los tipos hidroquímicos de aguas presentes en la Sierra del Rosario

Clasificación de las aguas desde el punto de vista geológico

En forma general, las aguas naturales se han clasificado de formas distintas sobre la base de su génesis, tipo de roca asociada, sus características químico-físicas, agresividad, uso y otras propiedades.

Sobre la base de su génesis, se han clasificado de forma diferente por distintos investigadores, éstas pueden agruparse de la manera siguiente (White et al, 1963):

1. Aguas juveniles (no involucradas en la circulación atmosférica).

a) Magmáticas.
Otras aguas juveniles.

2. Aguas surgentes o reciclables (involucradas en la circulación atmosférica).
a) Aguas meteóricas.
Aguas de precipitación (lluvia o nieve).
Aguas de suelo.
Aguas subterráneas cercanas a la superficie (subsuperficiales).
b) Aguas oceánicas que penetran en los acuíferos.
c) Aguas fósiles o connatas.
De origen marino.
De origen no marino.
ch) Aguas metamórficas.
Aguas con alto contenido de CO_2 y boro.
Otros tipos de aguas.

3. Aguas magmáticas

Clasificación de las aguas desde el punto de vista karstológico

Con relación a la clasificación de las aguas kársticas en particular, han primado los criterios relacionados con las zonas hidrogeológicas del karst, así como su agresividad y propiedades químico-físicas.

Las aguas que se mueven en forma superficial o subterránea por una región kárstica, se pueden considerar de dos tipos: alóctonas y autóctonas con relación al macizo. En la tabla 2.2 se muestran las propiedades químico-físicas de algunas aguas naturales de estos dos tipos.

Se consideran aguas alóctonas al karst, aquellas que se originan en una litología tal como los granitos, los sedimentos de origen vulcanógeno, las areniscas, las arcillas y otros medios poco permeables, constituidos por minerales insolubles, principalmente aluminosilicatos. En muchos casos la composición química de estas aguas difiere poco de las precipitaciones en cuanto a su grado de mineralización y tipo de agua. En otras ocasiones, sin embargo, en virtud de los procesos de intemperismo y condiciones de flujo que tienen lugar en el medio (Figura 2.7), la composición química de estas aguas es muy diferente de la típica que debe ofrecer esa litología, aunque por lo general, presentan rasgos que las distinguen de las aguas kársticas carbonatadas.

Tabla 2.2. Propiedades químico-físicas de algunas aguas naturales tomadas como ejemplos, por ser representativas de diferentes condiciones hidrogeológicas.

Nº	T(°C)	pH	CE (μS/cm)	CO_2 (mg/L)	HCO_3^- (meq/L)	Cl^- (meq/L)	SO_4^{2-} (meq/L)	Ca^{2+} (meq/L)	Mg^{2+} (meq/L)	Na^++K^+ (meq/L)
1	22,0	6,98	41	2,7	0,25	0,11	0,00	0,10	0,00	0,26
2	15,8	6,52	38	4,0	0,18	0,17	0,00	0,065	0,02	0,27
3	28,0	6,69	150	18,5	1,00	0,40	0,10	0,50	0,10	0,90
4	24,0	7,55	200	3,3	1,75	0,32	0,06	1,08	0,32	0,73
5	23,8	8,10	490	2,6	5,15	0,72	0,20	2,60	1,30	2,17
6	23,8	8,30	400	1,0	3,85	0,39	0,48	0,10	3,90	0,72
7	22,2	7,72	575	19,8	6,80	0,37	0,01	3,90	2,67	0,61
8	26,0	6,50	1290	209,0	13,60	0,45	0,14	4,78	4,62	4,79
9	27,4	6,90	1100	38,5	6,20	2,28	1,74	2,86	6,68	2,68
10	21,1	7,15	500	22,9	4,70	0,25	0,00	4,64	0,24	0,07
11	22,2	8,25	230	1,0	2,00	0,37	0,09	1,79	0,21	0,46
12	22,0	8,24	243	1,3	2,50	0,39	0,06	1,40	0,89	0,66
13	25,0	8,00	140	0,9	1,00	0,31	0,08	0,60	0,20	0,59
14	22,2	7,95	350	3,3	3,25	0,42	0,08	2,66	0,34	0,75
15	22,8	7,50	375	8,8	3,90	0,39	0,12	3,40	0,32	0,69
16	24,6	7,31	414	17,4	4,00	0,39	0,29	2,99	0,49	1,20
17	22,2	7,22	377	19,8	3,50	0,31	0,00	3,37	0,12	0,40
18	23,0	7,30	505	19,8	4,45	0,53	0,90	4,00	0,60	1,28
19	23,4	6,80	700	59,4	6,10	0,49	1,01	4,80	0,60	2,20
20	27,0	7,39	650	14,4	4,00	0,82	2,00	3,59	1,48	1,75
21	23,8	7,58	560	50,6	5,15	0,78	0,20	4,47	0,76	0,90
22	25,6	7,30	900	75,7	7,15	1,27	1,34	7,30	1,38	1,08
23	31,8	7,70	610	30,8	5,55	1,11	0,04	3,52	2,06	1,12
24	30,0	7,20	4505	49,0	3,75	1,10	35,42	28,02	6,11	6,14
25	28,0	7,83	400	1,50	3,25	0,68	0,58	2,20	0,59	1,72
26	22,6	7,90	380	1,1	4,15	0,35	0,06	3,40	0,50	0,66
27	23,0	7,35	610	18,0	4,93	0,73	0,58	4,85	0,67	0,72
28	23,0	7,40	522	13,0	4,98	0,73	0,40	3,60	1,67	0,84
29	25,0	7,60	1100	30,8	6,21	4,64	0,26	4,39	2,91	3,81
30	25,0	7,40	1000	16,5	4,25	6,30	0,36	3,88	0,88	6,15
31	25,0	7,30	9950	23,1	5,35	92,00	4,04	7,32	16,08	77,99
32	25,0	7,60	30000	30,8	5,00	271,00	20,80	13,20	52,80	230,80

Nota: Aguas de lluvia (1-2); arroyos superficiales que discurren por: areniscas, esquistos y pizarras (3), sedimentos efusivo -sedimentarios (4-5), serpentinitas (6), sedimentos terrígeno-carbonatados (7); pozos en serpentinitas asociados al drenaje profundo (8-9); curso superficial en la zona de alimentación de un macizo kárstico (10); aguas de cueva (11-12); resurgencias y surgencias kársticas (13-15); manantiales kársticos someros (16-19); manantiales kársticos asociados al drenaje profundo (20-24); ríos superficiales kársticos (25-26): pozos en cuencas cerradas en una llanura kárstica (27-28); dolinas, casimbas y lagunas en una llanura kárstica litoral (29-32).

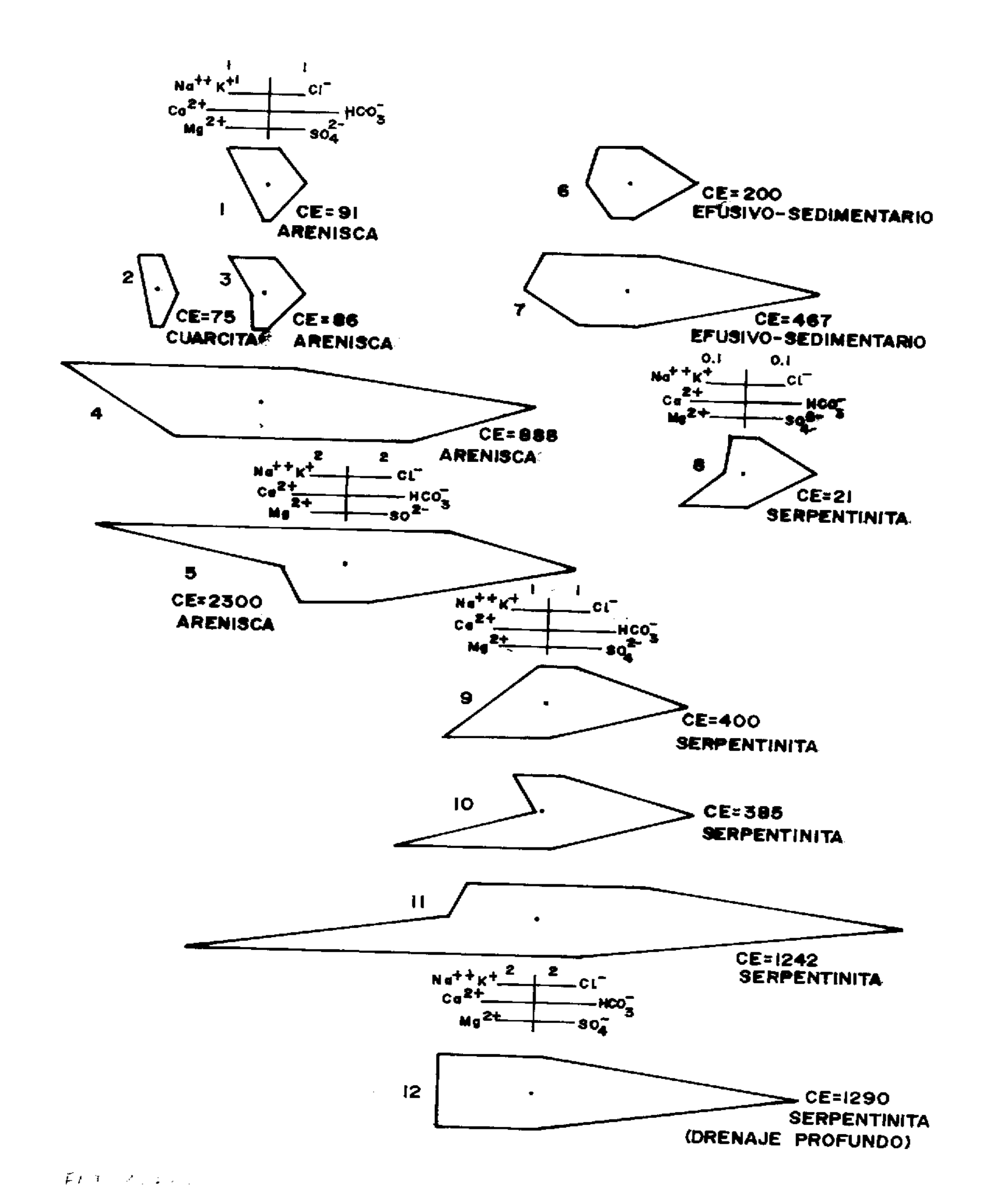
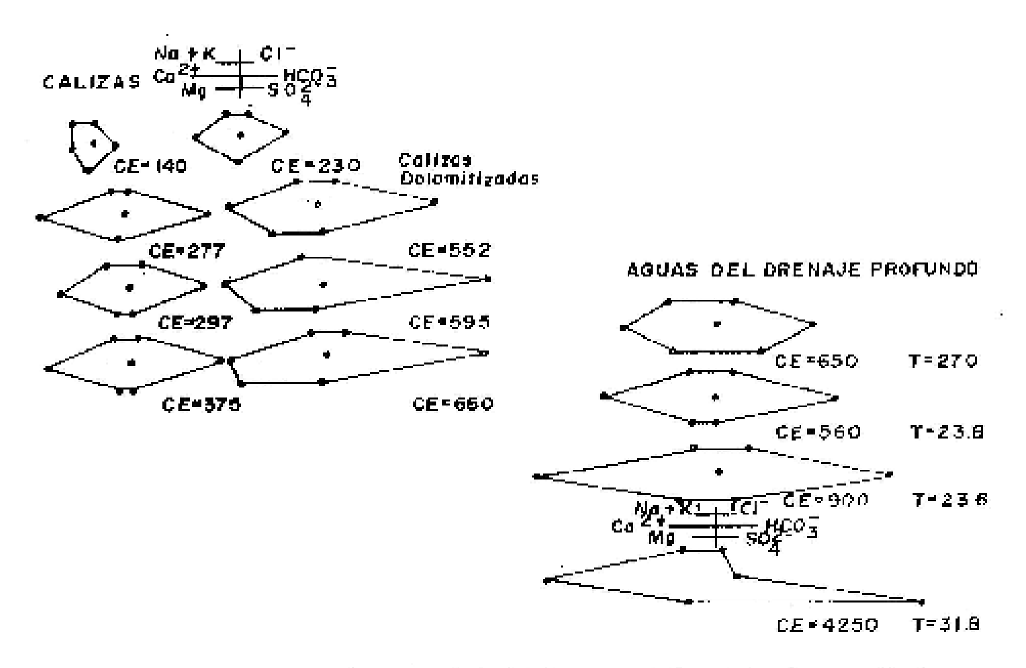


Figura 2.7. Representación mediante diagramas de Stiff de la composición química de aguas del drenaje alóctono al karst, que se mueven por aluminosilicatos con diferente grado de acidez: rocas ácidas (1-5), medianamente ácidas (6 y 7) y ultrabásicas(8-12).

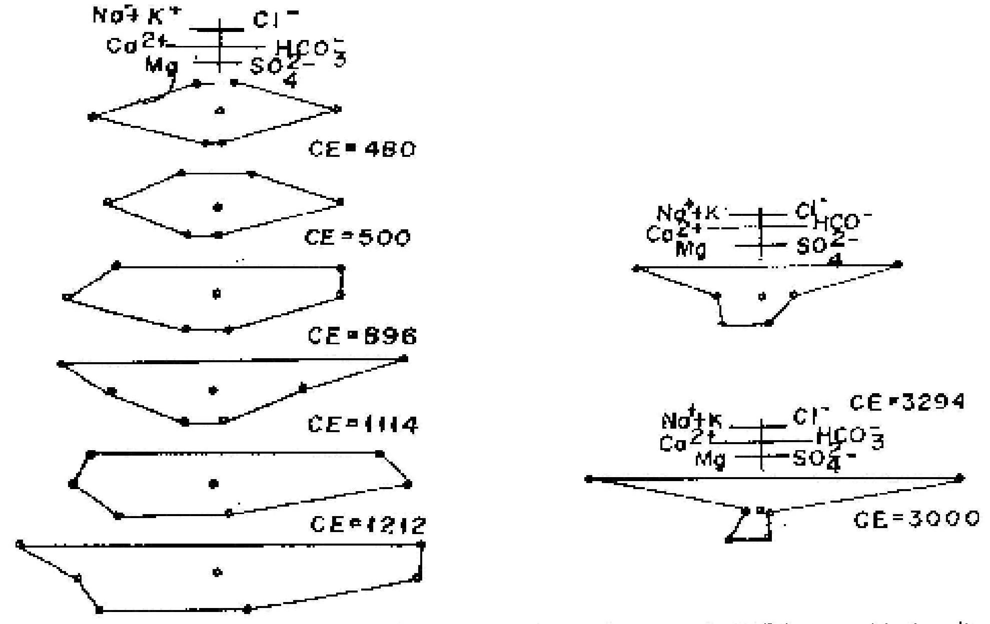
Las aguas autóctonas de los macizos kársticos calcáreos, se caracterizan por reflejar aquellos iones que son disueltos en el proceso de erosión química, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+} y una mineralización no muy elevada. El contenido de SO_4^{2-} y Cl^- depende de la presencia de yeso o rocas salinas respectivamente, o de procesos producidos por la actividad del hombre (Figura 2.8).

En los terrenos carbonatados litorales existe una mayor o menor cantidad de iones Cl^- y Na^+, en dependencia del grado de intrusión marina. Además, a partir de cierto nivel de mezcla, el contenido de Mg^{2+} es superior al del Ca^{2+}, como resultado de la mayor abundancia de aquel ion en el mar, tal como se ilustra en la figura 2.9.

Las aguas kársticas también se pueden clasificar en relación con su movimiento horizontal y vertical a través del macizo. En el primer caso se distinguen las aguas: de la zona de alimentación, conducción y emisión. En el segundo caso, aguas de la zona de aireación (vadosas), de la zona de saturación (mixtas) y de la zona de saturación y circulación profunda (freáticas). Desde el punto de vista karstológico, esta zonación hidrogeológica se ha definido de forma diferente por distintos investigadores. Desde el punto de vista químico-físico el rasgo más distintivo lo ofrece el contenido de CO_2 y $CaCO_3$.



. *Representación mediante diagramas de Stiff de la composición química de aguas kársticas que se mueven en diferentes condiciones hidrogeológicas.*



. *Representación de la composición química mediante diagramas de Stiff de aguas kársticas litorales con diferente grado de mezcla con el agua de mar.*

Figuras 2.8 y 2.9. Representación de la composición química mediante diagramas de Stiff de aguas kársticas que se mueven en diferentes condiciones hidrogeológicas (1-7), y aguas kásticas litorales con diferente grado de mezcla con agua de mar.

Clasificación del agua por su uso

La composición química de un agua natural, en función del uso que a la misma se le dé, se denomina calidad del agua, y existen una serie de normas que regulan las concentraciones permisibles que debe poseer cada elemento o indicador de calidad según los diferentes usos. Por ejemplo, las normas establecidas para que un agua se pueda utilizar para el abasto exigen un contenido despreciable de los componentes de los ciclos del nitrógeno y el fósforo. Sin embargo, para el riego las aguas deben poseer un alto contenido de los mismos.

Relacionadas con la calidad del agua, se encuentran las medidas a tomar en la colección de la muestra. García y Beato (1979) han propuesto un grupo de recomendaciones para el muestreo de aguas y el control de su contaminación.

Además de la calidad químico-física de las aguas es necesario controlar la calidad bacteriológica. La contaminación del agua por organismos patógenos se debe principalmente al vertimiento o percolación de residuales urbanos, o agroindustriales, puesto que este tipo de microorganismo no se origina en las condiciones naturales.

Antiguamente la calidad bacteriológica en ríos, lagos y aguas subterráneas, no se controlaba mediante la determinación de microorganismos patógenos, sino a través de la identificación de bacterias fecales, es decir, bacterias que subsisten normalmente en el tracto digestivo humano. En general, se utilizaba como índice las bacterias pertenecientes al grupo Coliforme. Existe una relación aproximada entre la cantidad de estas bacterias y las de tipo patógenas, tales como: Salmonelas, Aeromonas, Seudomonas, Clostridium, Estafilococo y Shigella.

Las aguas superficiales y subterráneas, si se atiende al carácter de su utilización, se pueden clasificar en diez grupos (Ferro, 1982):

1. Suministro rural y urbano.
2. Regadío para la producción agraria.
3. Abastecimiento para los procesos industriales.
4. Producción de energía mecánica y eléctrica.
5. Agua para fines terapéuticos.
6. Consumo mediante embotellamiento.
7. Carga, descarga y transportación.
8. Conservación de la flora y fauna silvestre.
9. Reproducción y consumo de plantas y animales acuáticos.
10. Agua para fines recreativos y culturales.

Existe una clasificación que además de las diez consideraciones anteriores, relaciona los principales parámetros químico-físicos y bacteriológicos utilizados en el control de la calidad de las aguas (Gutiérrez, 1982). Para la mayoría de los usos que se le da al agua, existen normas establecidas por el Instituto Nacional de los

Recursos Hidráulicos (INRH), y el Ministerio de Salud Pública (MINSAP), organismos encargados en Cuba de velar por la preservación de la calidad del agua.

Otro método de determinar la calidad de las aguas, consiste en evaluar un determinado índice de calidad (García, 1988), que representa la suma de diferentes indicadores del deterioro de la misma, a los cuales se les da un peso diferente en dependencia de los objetivos del control.

Clasificación hidroquímica

Los criterios químico-físicos de la clasificación de las aguas kársticas no se distinguen de los utilizados para las aguas naturales en general. Se basan en el contenido de los iones más abundantes.

En la literatura aparecen numerosas clasificaciones que responden a diferentes objetivos (García, 1988; Catalán, 1988). De su análisis se puede considerar como más ventajosas las siguientes:

1. Clasificación de Alekine.
2. Clasificación de Shchoukarev.
3. Clasificación de Kurlov
4. Clasificación de Palmer.
5. Clasificación de Schoeller.

Método de clasificación de Alekine

Este método toma en cuenta los tres aniones más importantes: HCO_3^- + CO_3^{2-} , Cl^- y SO_4^{2-} . A su vez cada clase se divide en tres grupos, según el catión que predomine (Ca^{2+}, Mg^{2+} o Na^+). De esta forma, las aguas se clasifican en:

Tipo:

I. Aguas bicarbonatadas (predominio de HCO_3^-).

II. Aguas sulfatadas (predominio del SO_4^{2-}).

III. Aguas cloruradas (predominio del Cl^-).

Clases:

a) Aguas cálcicas (predominio del Ca^{2+}).

b) Aguas magnésicas (predominio del Mg^{2+}).

c) Aguas sódicas (predominio del Na^+).

Grupos:

1. $r\ HCO_3^- > r\ Ca^{2+} + r\ Mg^{2+}$

2. r HCO_3^- < r Ca^{2+} + r Mg^{2+} < r HCO_3^- + r SO_4^{2-}

3. r HCO_3^- + r SO_4^{2-} < r Ca^{2+} + r Mg^{2+} , es decir, r Cl^- >r Na^+

4. r HCO_3^- = 0. Este grupo no existe en el tipo I.

Gutiérrez (1982) presenta una modificación del método de Alekine, mediante el cual se comparan los pesos equivalentes (en % meq/L) de un agua dada. Cuando un catión o anión presenta más de 50 % meq/L, el tipo de agua recibe el nombre del ion, por ejemplo bicarbonatada cálcica. Cuando un catión o anión no alcanza 50 %, pero su contenido es mayor de 33 % meq/L, el tipo de agua corresponde a un nombre combinado, por ejemplo bicarbonatada cálcico-magnesiana.

Método de clasificación de Shchoukarev

Emplea como índice de clasificación los iones que se encuentran en un porcentaje superior a 25 % del total de miliequivalentes de aniones o de cationes:

1. Con relación a los aniones:

a) Aguas bicarbonatadas.
b) Aguas sulfatadas.
c) Aguas cloruradas.
ch) Aguas bicarbonatadas sulfatadas.
d) Aguas bicarbonatadas cloruradas.
e) Aguas sulfatocloruradas.
f) Aguas sulfatocloruradas bicarbonatadas.

2. Con relación a los cationes:

a) Aguas cálcicas.
b) Aguas magnésicas.
c) Aguas sódicas.
ch) Aguas calcicomagnesianas.
d) Aguas calcicosódicas.
e) Aguas magnesicosódicas.
f) Aguas cálcico-magnésico-sódicas.

Método de clasificación de Kurlov

Este método es similar al anterior, pero toma en cuenta para la clasificación los iones que se encuentran en un porcentaje superior al 20 % en lugar del 25 %, del total de miliequivalentes de aniones o cationes.

Una variante de los métodos de Kurlov se ha propuesto por Fagundo y Rodríguez (1992) sobre la base de las relaciones estequiométricas Na^++K^+:Ca^{2+}:Mg^{2+}:Cl^- :HCO_3^-:SO_4^{2-}. Por ejemplo, un agua del tipo bicarbonatada cálcica (HCO_3^--Ca^{2+})

posee una relación estequiométrica 1:8:1:1:8:1. En total, todas las aguas naturales se pueden caracterizar mediante este método, a través de 28 X 28 = 784 combinaciones numéricas o tipos de aguas, tal como se relaciona en la tabla 2.3. Estos tipos de aguas se pueden representar gráficamente mediante diagramas de Stiff para facilitar su comprensión, y corresponden a patrones hidrogeoquímicos determinados por factores geológicos, hidrogeológicos y ambientales. De ese total de tipos de aguas naturales, las que se desarrollan en los acuíferos kársticos constituyen un número más limitado.

Tabla 1.1. Tabla 2.3. Relación estequiométrica entre aniones y cationes correspondientes a los 28 x 28 = 784 patrones hidrogeoquímicos de las aguas naturales

Cationes	Relaciones estequiométricas			Aniones
Ca^{2+}		1:8:1		HCO_3^-
Na^++K^+		8:1:1		Cl^-
Mg^{2+}		1:1:8		SO_4^{2-}
$Ca^{2+} > (Na^++K^+)$	2:7:1	3:6:1	4:1:5	$HCO_3^- > Cl^-$
$Ca^{2+} > Mg^{2+}$	1:7:2	1:6:3	1:5:4	$HCO_3^- > SO_4^{2-}$
$(Na^++K^+) > Ca^{2+}$	7:2:1	6:3:1	5:4:1	$Cl^- > HCO_3^-$
$(Na^++K^+) > Mg^{2+}$	7:1:2	6:1:3	5:1:4	$Cl^- > SO_4^{2-}$
$Mg^{2+} > Ca^{2+}$	1:2:7	1:3:6	1:4:5	$SO_4^{2-} > HCO_3^-$
$Mg^{2+} > (Na^++K^+)$	2:1:7	3:1:6	4:1:5	$SO_4^{2-} > Cl^-$
$Ca^{2+} > (Na^++K^{+)} > Mg^{2+}$		3:5:2		$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
$Ca^{2+} > Mg^{2+} > (Na^++K^+)$		2:5:3		$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$
$(Na^++K^+) > Ca^{2+} > Mg^{2+}$		5:3:2		$Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$
$(Na^++K^+) > Mg^{2+} > Ca^{2+}$		5:2:3		$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$
$Mg^{2+} > Ca^{2+} > (Na^++K^+)$		2:3:5		$SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-$
$Mg^{2+} > (Na^++K^+) > Ca^{2+}$		3:2:5		$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$

Método de clasificación de Palmer

Este método se fundamenta en que las características de las aguas naturales dependen de la salinidad. Considera que las sales de ácidos fuerte originan salinidad, mientras que las de los ácidos débiles dan alcalinidad, de acuerdo con este método las aguas se caracterizan por las propiedades siguientes:

S_1: Salinidad primaria (por álcali).

S_2: Salinidad secundaria (dureza permanente).

S_3: Salinidad terciaria (acidez).

A_1: Alcalinidad primaria (alcalinidad permanente).

A_2: Alcalinidad secundaria (alcalinidad temporal).

Método de clasificación de Schoeller

Este método toma en consideración el contenido (en meq/L) de los compuestos disueltos, dando el orden de importancia siguiente: cloruros > sulfatos > bicarbonatos más carbonatos > índice de intercambio de base (IIB) > relaciones entre aniones y cationes. Mediante este método se establecen los tipos de aguas siguientes:

1. Con relación al cloruro (r Cl^-):
   a) Aguas hipercloruradas (> 700 hasta saturación).
   b) Aguas clorohalásicas (420-700).
   c) Aguas cloruradas fuerte (140-420).
   ch) Aguas cloruradas medias (40-140).
   d) Aguas oligocloruradas (15-40).
   e) Aguas cloruradas normales (< 10).

2. Sobre la base del SO_4^{2-} (r SO_4^{2-}):
   a) Aguas hipersulfatadas (> 58).
   b) Aguas sulfatadas (24-58).
   c) Aguas oligosulfatadas (6-24).
   ch) Aguas sulfatadas normales (< 6).

3. Con relación a la concentración de bicarbonato más carbonatos (r HCO_3^- + r CO_3^{2-}):

   a) Aguas hipercarbonatadas (> 7).
   b) Aguas carbonatadas normales (2-7).
   c) Aguas hipocarbonatadas (< 2).

Por último, el IIB se utiliza para indicar la relación entre los iones que se intercambian respecto a los inicialmente presentes en el agua.

Empleo de métodos numéricos

El tratamiento numérico de los datos hidroquímicos es imprescindible para poder interpretar el objeto karstológico: el proceso de interacción de las aguas naturales con el medio geológico local, las características de un acuífero, el relieve de un paisaje kárstico (como resultado de la acción de los agentes de intemperismo y otros factores), la evolución química de un agua kárstica por la actividad del hombre, etcétera, a través de los atributos o parámetros químico y físicos: temperatura, pH, conductividad eléctrica, caudal, cantidad de CO_2 disuelto, concentración de macrocomponentes, microcomponentes, indicadores de calidad, etcétera.

Los métodos matemáticos y estadístico-matemáticos, en particular, dan la posibilidad de expresar en forma compacta el objeto en relación con sus atributos. Los métodos de la Estadística Clásica o Descriptiva han sido los más empleados por los investigadores, tanto en el campo de las geociencias como en otras ciencias. Su uso ha sido especialmente adecuado en el tratamiento de las grandes bases de datos originadas en los programas de monitoreo de la calidad del agua (Ponce, 1980; Machkova et al, 1993).

Entre las estimaciones estadísticas más empleadas para caracterizar los fenómenos naturales se encuentran: las medias aritmética y geométrica, valores máximos y mínimos, moda, varianza, desviación estándar, intervalos de confianza, modelo de distribución de datos, prueba de hipótesis, dependencia matemática entre atributos cualitativos (regresión y correlación matemática), series cronológicas y otras.

En muchos países existen redes de control de la calidad de las aguas, tanto superficiales como subterráneas, las cuales generan un gran volumen de datos hidroquímicos, hidrológicos y climáticos, cuyo procesamiento estadístico puede brindar una valiosa información acerca de las regularidades matemáticas entre las diferentes variables. Así por ejemplo, es posible encontrar algunas relaciones simples, al menos para determinados intervalos, que se aproximen a las funciones reales y permitan estimar unas variables en función de otras de más fácil medición (Güerón et al, 1993).

El desarrollo de la electrónica ha permitido la fabricación de computadoras personales y esto ha estimulado la creación y uso de software, que en forma sencilla, ofrecen a los especialistas la posibilidad de procesar grandes volúmenes de datos de medición obtenidos en las redes de observación y control sistemático.

Con el objetivo de caracterizar el comportamiento químico-físico de las aguas kársticas, se han empleado paquetes de programas comerciales con los cuales se pueden obtener matrices de correlación y estudiar el efecto recíproco de cada variable con respecto a las otras (Drake y Ford, 1974; Alvarez et al, 1993); así como correlaciones múltiples cuando una variable depende del comportamiento simultáneo de otras (Paterson, 1972).

Un sistema computarizado para la realización de mapas y diagramas hidrogeológicos ha sido reportado por Yelmos (1993), el cual permite la creación de diagramas de ensayo de bombeo, mapa de inventario de puntos de agua, diagramas de Piper-Hill, gráficos logarítmicos de Schoeller, diagramas de Stiff y mapas hidrogeoquímicos.

Además de los métodos clásicos, se emplean cada vez, con mayor frecuencia, los métodos de la Estadística Multivariada desarrollados a finales de la década del setenta. Entre estos se encuentran el denominado análisis de "cluster " (enjambres) y el análisis factorial. Muchos de estos métodos fueron aplicados en otras disciplinas de la ciencia antes que en las ciencias de la Tierra.

Los análisis de enjambres constituyen herramientas útiles para la descripción de datos cualitativos y cuantitativos. Este método consiste en seleccionar las mayores similitudes (correlaciones) entre parejas de variables (Pulido-Bosch, 1989). De esta manera, se forman las primeras parejas que denotan una mayor similitud entre las mismas. A continuación se genera una nueva matriz de similitud que ya incluye a las agrupaciones previas, como si se tratase de una sola variable (Callejón et al, 1984). Una vez agrupadas todas las variables, el gráfico que resulta (dendograma) permite visualizar en forma rápida los grupos de variables afines y distinguirlos de aquellos que apenas guarden relación con el resto.

El análisis factorial es otro método de Estadística Multivariada que ha encontrado uso en las investigaciones relacionadas con el karst. Mediante este tratamiento se han estudiado los factores que controlan el comportamiento químico-físico de las aguas en las regiones carbonatadas (Jacobson et al, 1971) y aguas subterráneas en general (Dimitrov et al, 1993).

El procesamiento en el análisis factorial parte de la obtención de n autovalores y autovectores (componentes principales) de la matriz de n X n correlaciones y de la estimación de la fracción de la varianza total de los datos explicados por cada uno de tales componentes (Pulido-Bosch, 1989). Estos se pueden interpretar a su vez, como nuevas "variables" no correlacionadas, las cuales son combinaciones lineales de las variables originales, lo cual conduce a una reducción de la dimensionalidad del espacio en que se trabaja, sin pérdidas significativas de la varianza del conjunto de datos.

Para interpretar mejor los factores se ejecuta en estos una rotación varimax, mediante la cual las variables originales son proyectadas sobre los ejes. Esta operación no modifica la varianza explicada por los factores antes de la rotación.

Algunos investigadores han empleado los métodos de análisis factorial y de correlación multivariada de datos hidroquímicos, hidrológicos y climáticos con el objetivo de interpretar cómo se encuentran organizados los acuíferos kársticos (Bakalowicz, 1977; Bakalowicz y Manguin, 1980; Manguin, 1975, 1981; Manguin et Pulido-Bosch, 1983). Este enfoque ha sido seguido por otros especialistas en hidrología kárstica (Callejón et al, 1984; Aguayo et al, 1988), y ecosistemas acuáticos en general (Montes et al, 1982; a, b).

Los métodos de análisis de cluster y análisis factorial fueron aplicados en Cuba por primera vez por Valdés y colaboradores para caracterizar aguas de diferente naturaleza hidrogeológica (Valdés, Fagundo y Pajón,1981; Valdés y De la Cruz, 1982; De la Cruz y Valdés, 1985) y luego han sido generalizados a otros estudios relacionados con el karst (Abelló et al, 1993). En las figuras 2.10 y 2.11 se ilustra el empleo de estos métodos en la interpretación del comportamiento de las aguas de la Sierra del Pan de Guajaibón y sus inmediaciones.

En las últimas décadas los análisis de correlación y espectral han constituido una de las técnicas que mejor acogida han tenido para la caracterización y cuantificación de series cronológicas de precipitaciones y caudales (Padilla y Pulido-Bosch, 1993). Estos métodos han sido utilizados por muchos investigadores para describir e identificar la estructura y componentes de los acuíferos kársticos (Manguin, 1981; Manguin et Pulido Bosch, 1983; Antigüedad, 1988; Padilla, 1990; Padilla y Pulido-Bosch, 1993).

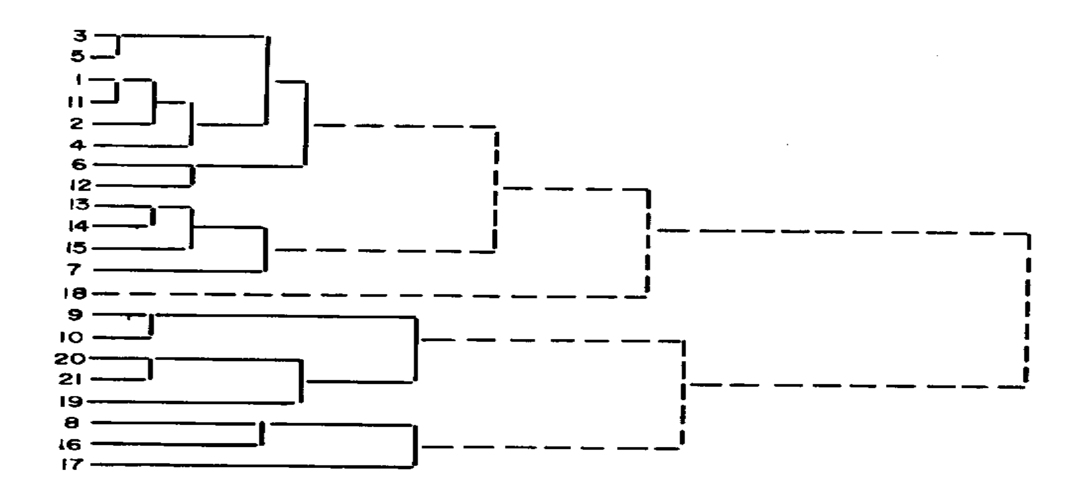


Figura 2.10. Dendograma que muestra los grupos numéricos determinados por el método de análisis de "cluster" (enjambres) al tratar datos hidroquímicos de la sierra del Pan de Guajaibón y sus inmediaciones.

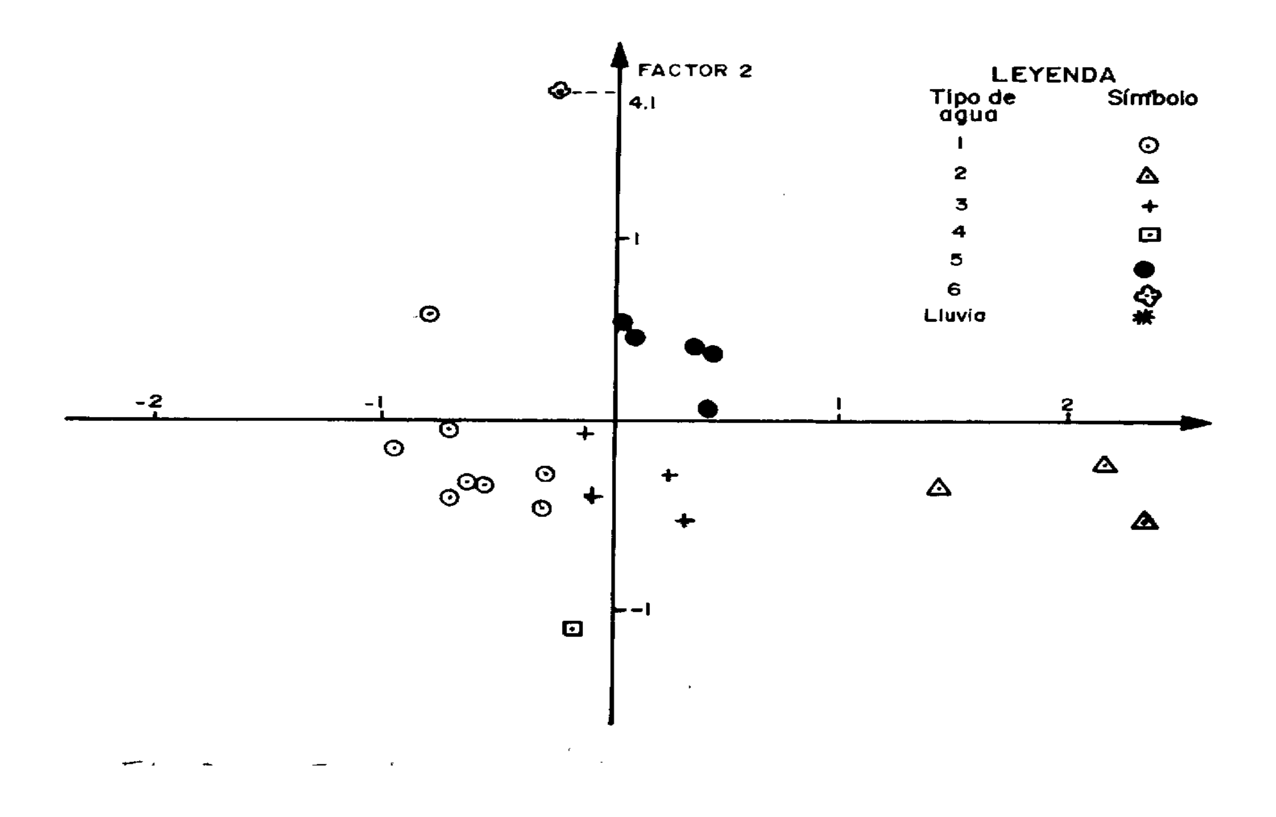


Figura 2.11. Representación del resultado del tratamiento por análisis factorial de datos hidroquímicos de la sierra del Pan de Guajaibón y sus inmediaciones.

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 3. Fundamentos de Química del agua

Adquisición de la composición química del agua

Las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo, donde intervienen factores geológicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, climáticos, pedológicos, antrópicos, químico-físicos y otros (Fagundo, 1990a). El papel que juegan los diferentes factores (geológicos, geomorfológicos, hidrogeológicos, etc.), en el modo en que las aguas adquieren su calidad hidroquímica, podrán ser ampliados en otros textos especializados (Back et al, 1966; Eraso, 1975; Freeze y Cherry, 1980, Toth, 2000).

Los factores geológicos se relacionan con la litología (composición de los minerales de las rocas), el estado de yacencia de las secuencias estratigráficas, la tectónica, el agrietamiento, la textura y porosidad de las rocas, etc. La litología determina, por lo general, las facies hidroquímicas dominantes en una región determinada, es decir, el tipo de agua. Así por ejemplo, en los terrenos kársticos carbonatados las aguas suelen ser del tipo bicarbonatada cálcica. Los aspectos vinculados al agrietamiento y porosidad de las rocas influyen de manera determinante en el estado de división de las partículas, mientras más pequeñas sean éstas, poseerán mayor superficie y se facilitará la disolución del mineral. Las aguas que drenan a través de rocas calcáreas, muy trituradas por los procesos tectónicos, adquieren un contenido mayor de calcita disuelta (dureza) que aquéllas que drenan a través de calizas más compactas.

Los factores hidrogeológicos están relacionados con la permeabilidad del acuífero, el tipo de flujo, su velocidad, así como la zona por donde se mueve el agua. Todos estos aspectos inciden en el tiempo de contacto entre el agua y el mineral, por ejemplo, si el flujo tiene lugar en condiciones difusas a través de las rocas, el tiempo de interacción del agua con los minerales es más lento y, por tanto, la cantidad de minerales disueltos es mayor que si las condiciones de flujo son de tipo turbulento a través de grietas más o menos amplias.

El contenido de CO_2, la dureza y otras propiedades químico-físicas de las aguas minerales difieren de acuerdo con la forma en que se mueve el agua y la zona hidrogeológica que ocupa.

En la zona de alimentación del acuífero (visto el movimiento en sentido horizontal) o en la zona de aireación (visto en sentido vertical), el contenido de CO_2 de las aguas es relativamente elevado, puesto que en estos lugares tienen lugar los intensos procesos de descomposición bacteriana de la materia orgánica. El pH en esta zona suele no ser elevado y la dureza pequeña.

En la zona de conducción del acuífero el nivel de CO_2 suele ser menor, porque una parte del gas es consumido, como consecuencia de la interacción del agua con los minerales del medio rocoso. El agua en esta zona adquiere una mayor mineralización y un pH más elevado. Esta evolución se hace más evidente si, por ejemplo, se hace un muestreo de un perfil de pozos desde la zona de alimentación hasta la de emisión

del acuífero. A medida que el agua se aleja de la zona de alimentación decrece el CO_2 y aumentan el pH, así como el contenido de calcita disuelta.

En la zona saturada, las aguas adquieren una mayor mineralización. Sin embargo, como resultado de los procesos de mezcla de aguas, éstas pueden hacerse agresivas nuevamente y continuar disolviendo minerales.

En la zona de circulación profunda, las aguas se caracterizan por presentar elevados contenidos de $CaCO_3$, $CaSO_4$ y NaCl disueltos. En ocasiones aún poseen cantidades elevadas de CO_2 y H_2S, y en los manantiales por donde emergen precipita el exceso de calcita y yeso. Además poseen, por lo general, una temperatura más elevada y estable que las de tipo meteóricas, la circulación es más lenta y su caudal menor, el tiempo de interacción con los minerales es mayor.

En un trabajo desarrollado en Australia por Chebotarev (en Frezze y Cherry, 1980), en el cual fueron muestreadas más de 10 000 aguas de pozos, se llegó a la conclusión de que en la naturaleza, las aguas subterráneas tienden a evolucionar hacia la composición del agua de mar. Él observó que esta evolución química en cuanto a los aniones dominantes, sigue aproximadamente las regularidades siguientes:

HCO_3^---->HCO_3^- >SO_4^{2-}---> SO_4^{2-} > HCO_3^----> SO_4^{2-} > Cl^- ---> Cl^- > SO_4^{2-}---> Cl^-

Estos cambios ocurren en la medida que el agua se mueve desde zonas de grandes caudales, a través de zonas intermedias, hasta zonas donde los flujos son escasos y el agua es vieja desde el punto de vista geológico.

En las regiones kársticas montañosas de Cuba, la evolución química de las aguas sigue una tendencia similar a la observada por esos investigadores y alcanzan, por lo general, las facies ricas en SO_4^{2-}.

Las aguas con elevados contenidos de cloruro (Cl^-) se suelen encontrar en regiones llanas que presentan gran agrietamiento o fallas, donde los horizontes acuíferos someros se ponen en contacto con otros más profundos. También en algunos pozos artesianos, que se han perforado a grandes profundidades durante los trabajos de prospección geológica o de búsqueda petrolífera; así como en las zonas litorales donde las aguas del acuífero kárstico se mezclan con las de mar y como resultado de este proceso se incrementa la solubilidad de los minerales carbonatados (efecto de mezcla de agua y efecto salino o de fuerza iónica).

Los factores de tipo geomorfológico también influyen en la composición química de las aguas, en especial, el escarpe de los macizos, el tipo de vegetación, el grado de erosión de los terrenos y la naturaleza de las propias formas del relieve. A pesar de que las formas de adsorción (dolinas, sumideros, etc.), se pueden considerar el resultado de los procesos de erosión en terrenos kársticos, una vez creadas esas formas, éstas facilitan o limitan la ulterior acción de corrosión química sobre el medio, lo cual se refleja en la composición química de las aguas.

Otros factores que también influyen sobre la composición química de las aguas son los de tipo pedológicos, los cuales están asociados al tipo de suelo que yace sobre las secuencias estratigráficas El suelo puede ser el resultado del intemperismo de la roca o tratarse de una cobertura de origen fluvial, pluvial o glaciar; su espesor puede

variar desde un grosor apreciable hasta llegar a ser muy escaso o ausente. De sus características y condiciones pedoclimáticas depende la actividad microbiológica asociada, así como de la producción de gases y ácidos disponibles, que luego son arrastrados por las lluvias o las nieves al fundirse, haciendo posible la disolución de los minerales que forman parte del paquete de rocas subyacentes. En el caso de un macizo desnudo, el agua de las precipitaciones puede adquirir el CO_2 directamente de la atmósfera, pero en una proporción menor que la que se produce en el suelo.

La microflora del suelo está compuesta de poblaciones de algas, actinomicetos, bacterias nitrificantes, desnitrificantes, desintegrantes de la celulosa, sulfobacterias y productoras de pigmentos, hongos y protozoos. Los microorganismos también están muy difundidos en las aguas minerales, incluso en condiciones de elevadas temperaturas como ocurre en algunas fuentes termales. El control de estos organismos, tanto en el suelo como en las aguas, es de gran importancia para determinar el estado de estas últimas y para su explotación en el termalismo de salud.

Los factores climáticos intervienen de forma activa en la dinámica de la meteorización mecánica y química de los macizos, al permitir en el primer caso la fragmentación, traslado y acarreo de los minerales lejos del lugar de origen, así como facilitar en el segundo caso, la disolución de los minerales de las rocas. Mientras más intensa sea la acción mecánica, más se facilita al agua su acción corrosiva. Según Bakalowicz (1992) el clima, aunque es uno de los factores que influyen de manera activa en el proceso de karstificación, no es el factor más importante.

Los elementos del clima más determinantes en el modo en que las aguas adquieren su composición química son: la temperatura, humedad relativa, intensidad y duración de las precipitaciones, intensidad y duración de las radiaciones, velocidad del aire, entre otros.

Por último, se debe destacar el papel que desempeña el factor antrópico en la composición química de las aguas. La actividad del hombre causa un deterioro progresivo de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas. A pesar de que estas últimas son menos susceptibles a la contaminación, una vez contaminadas, se hace muy difícil restablecer su calidad original (González y Jiménez, 1988).

Con vistas a preservar la calidad de los recursos hídricos, de forma tal que se puedan utilizar racionalmente en beneficio de la economía, se han establecido zonas de protección sanitaria, como tal se denomina el área alrededor de la toma de agua, donde se establecen diferentes tipos de regulaciones con el objetivo de evitar la contaminación y hacer mínimo el riesgo de su degradación.

Los procesos químico-físicos están regidos por leyes termodinámicas que se cumplen para el agua pura y pueden ser aplicadas también para las aguas naturales En un momento dado de su trayectoria, la composición química del agua es el resultado de interacciones más o menos prolongadas de los flujos con el medio ambiente drenado. En esas interacciones el agua actúa como un agente geológico que origina diferentes fenómenos naturales mediante procesos disolución de gases y minerales, precipitación, hidrólisis, hidratación, oxidación-reducción, mezcla de aguas, intercambio iónico y otros.

Así, para explicar el modo en que las aguas naturales alcanzan una composición dada en su movimiento a través del medio rocoso, se precisa del conocimiento de principios y leyes de Ciencias Exactas como la Química y la Física; de Ciencias Naturales como la Geografía y la Geología y de Ciencias Técnicas como la Hidrología.

Es necesario además, destacar el papel que desempeña los factores antrópicos en la composición química de las aguas. La actividad del hombre causa un deterioro progresivo de la calidad de las aguas tanto superficiales como subterráneas. A pesar de que estas ultimas son menos susceptibles a la contaminación, una vez contaminadas se hace muy difícil restablecer su calidad original (González y Jiménez 1988).

Procesos de interacción del agua con el medio ambiente geológico

Las aguas subterráneas juegan un papel activo como agente geológico. Son capaces de actuar con el medio ambiente (Tóth, 2000) y producir cambios físicos (lubricación y modificación de las presiones intersticiales); químicos (disolución, hidratación, hidrólisis, oxidación-reducción, precipitación, intercambio iónico, etc.) y cinéticos (transporte de agua, materia acuosa y no acuosa y calor). Como agente geológico, el movimiento del agua subterránea puede cambiar el medioambiente geológico y causar desastres naturales (Wu, 2003).

Las interacciones entre el agua subterránea y el medio circundante tienen lugar de diversas maneras, condicionadas por la tendencia de ambos sistemas a alcanzar el equilibrio. De ese modo se producen una serie de efectos, cuya naturaleza depende de las condiciones físicas, químicas y cinéticas a escala local (Tóth, 2000).

Los procesos de interacción agua-roca, son objeto de estudio tanto en el laboratorio como de campo. En el primer caso se simula en forma experimental diferentes procesos que ocurren en la naturaleza por acción de las aguas subterráneas, mediante los cuales las mismas adquieren diferentes componentes (Saxena y Ahmed, 2001; Newbrough, 2002). Los estudios "in situ" de los procesos de interacción agua subterránea - roca han permitido estudiar el modo en que las aguas adquieren algunos componentes específicos en su composición durante los procesos de intemperismo (Ettazarini, 2004), así como de mezcla de aguas someras con otras más profundas que poseen una mayor concentración de un componente determinado (Goldscheider et al, 2003; Moran y Rose, 2003; Wen y Zhang, 2004).

La molécula de agua

El agua está formada por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, respondiendo a la fórmula general H_2O. No obstante, el agua es en realidad una mezcla, conteniendo varias combinaciones de los isótopos existentes de sus dos elementos: ^{1}H, ^{2}H, ^{3}H, ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O. Geométricamente presenta una forma triangular abierta. El átomo de oxígeno ocupa el vértice y está unido a los átomos de hidrógeno, que a su vez no están unido entre sí. Esta estructura molecular puede explicarse mediante la teoría del enlace covalente o mediante la teoría de los orbitales moleculares.

La disposición espacial de los átomos de la molécula de agua, unida a la más alta electronegatividad del oxígeno frente al hidrógeno, posibilita una acumulación relativa de carga negativa en las inmediaciones del átomo de oxígeno, frente a una relativa` acumulación de carga positiva alrededor del átomo de hidrógeno. Esto supone una separación relativa de cargas que a su vez lleva aparejada una polaridad en la molécula y por tanto la existencia de un momento dipolar.

Propiedades del agua pura

Las características del sistema de las aguas naturales en general, están relacionadas con la estructura y peculiaridades del agua pura. El agua pura está constituida por moléculas, donde dos átomos de hidrógeno se encuentran unidos a uno de oxígeno (H_2O), separados entre sí 105°. Esta estructura le confiere a la molécula de agua propiedades que la distinguen de otras moléculas de composición similar como el amoniaco (NH_3), el dióxido de carbono (CO_2) o el sulfuro de hidrógeno (H_2S), las cuales a temperatura y presión normales se encuentran en estado gaseoso, mientras el agua se encuentra en estado líquido.

Las propiedades del agua se dividen en físicas y químicas. Las propiedades físicas están relacionadas con su disposición espacial, la cual hace que el agua en su forma líquida no se presente como una simple molécula aislada. Mediante rayos X se ha demostrado que el agua no aparece como una molécula sencilla como las anteriores, sino formado polímeros (dímeros y trímeros) que se encuentran sujetos a constante formación y destrucción. Estos polímeros se encuentran unidos mediante puentes de hidrógeno y le confieren al agua una serie de peculiaridades propias, tales como:

- Alto calor específico (mayor que todos los líquidos). Esto hace que el agua oceánica, por ejemplo, demore en calentarse durante el día por la acción del Sol, mientras permanece con elevada temperatura hasta largas horas de la noche. También es responsable de la uniforme distribución del calor de los organismos de los seres vivos, cuya temperatura es regulada principalmente por la rápida eliminación del calor producido en las reacciones bioquímicas.

- Elevados puntos de congelación (0 °C) y de ebullición (100 °C), en relación con los compuestos de referencia de similar composición química.

- Alta densidad. El enfriamiento del agua va acompañado de una disminución de volumen hasta llegar a 4 °C en que alcanza la máxima densidad. Si se continúa la disminución de temperatura el agua aumenta su volumen. Estas características influyen marcadamente en los procesos de meteorización en los países de clima templado y polar, ya que el agua intersticial al congelarse y aumentar su volumen,

hace que se produzca la fragmentación de las rocas facilitando la acción de la erosión química y mecánica.

- Elevado momento dipolo. El agua pura está constituida por moléculas, donde dos átomos de hidrógeno se encuentran unidos a uno de oxígeno (H_2O), separados entre sí 105° (Figura 3.1a). Esta distribución hace que parte de la molécula posea una carga parcial positiva y la otra una carga parcial negativa, lo que le confiere propiedades de dipolo (Figura 3.1b) y de disolvente universal de los minerales enlazados iónicamente.

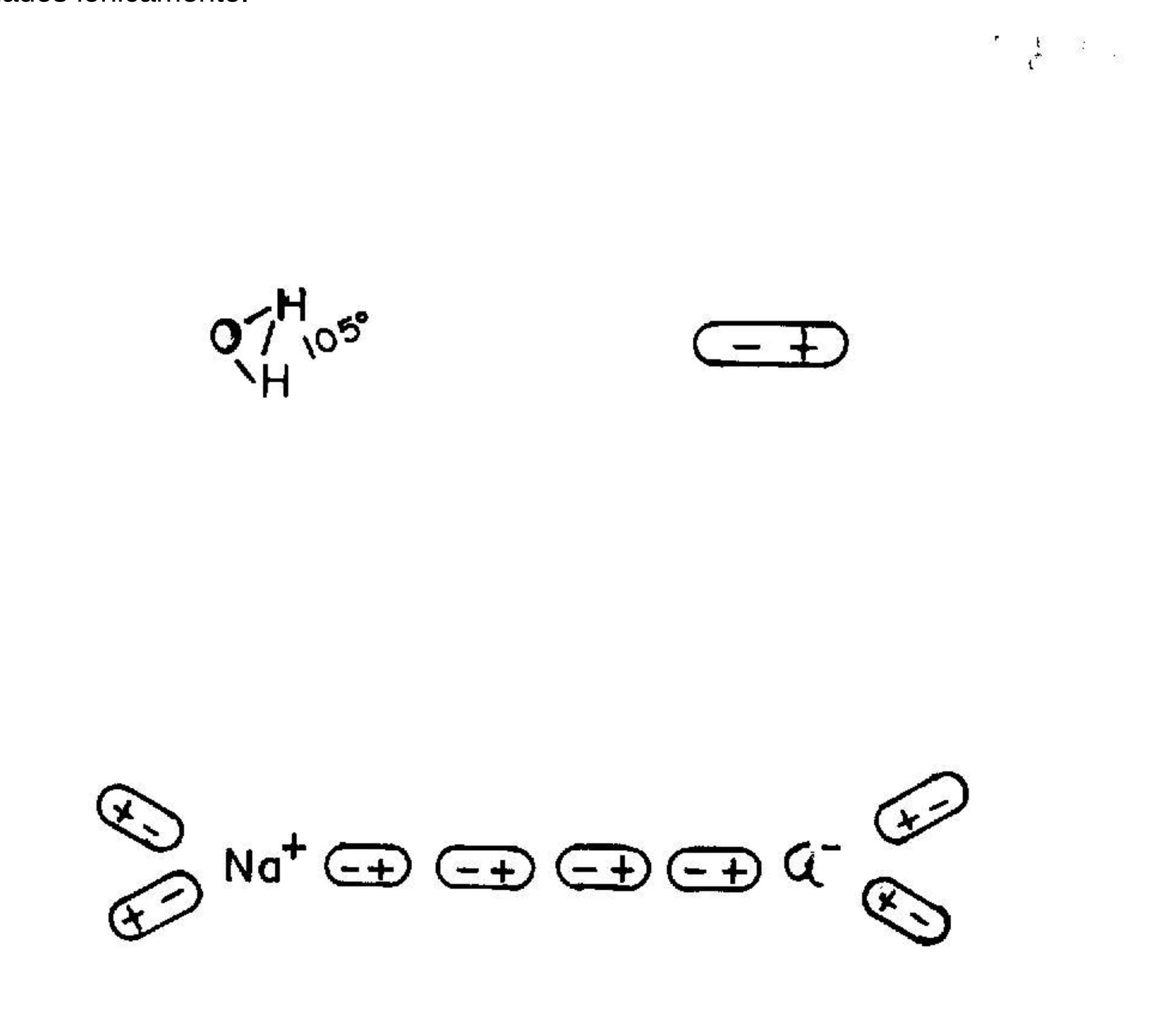


Figura 3.1 Representación de: a) la molécula de agua; b) proceso de disolución de un cristal de NaCl por los dipolos de agua.

Cuando un mineral se introduce en el agua, los dipolos de ésta tienden a separar los iones de carga contraria y disminuyen las fuerzas electrostáticas que tienden a unirlas en virtud de las propiedades del enlace iónico. En el caso del cristal de cloruro de sodio (NaCl), por ejemplo, los dipolos se intercalan de tal forma, que las cargas de signo contrario son capaces de atraerse cada vez menos. En el caso de otros iones más débilmente unidos, mediante enlaces de tipo iónico, como es el caso del cristal de calcita, este proceso es más lento, de ahí su pobre solubilidad en agua pura.

Este proceso de disolución, cuando es llevado a cabo por las aguas naturales sólo con la participación de éstas, se denomina físico (Bögli, 1980) y se diferencia del denominado químico, en que este último es más complejo, puesto que intervienen otros factores.

Las bases teóricas que fundamentan el proceso de disolución de los minerales por las aguas naturales, se han desarrollado por diferentes investigadores (Hutchinson, 1957; Roques, 1962 a, b, c; Roques, 1964; Langmuir, 1964; Garrels y Christ, 1965; Stumm y Morgan, 1970; Appelo y Postma, 1993; Drever, 1988). En este texto se presentan algunos aspectos de esta teoría, por lo que para un conocimiento más amplio remitimos al lector a las obras citadas.

De la mineralización total del agua dependen muchas propiedades, tales como sus efectos osmóticos, densidad, viscosidad, etc., de gran significación bioquímica. Sin embargo, la mayoría de los efectos sobre el organismo se relacionan con su composición, esto es, el contenido de sus iones disueltos, ente los que figuran los cationes sodio, calcio, magnesio, potasio, litio, hierro, etc. y los aniones cloruro, sulfato, bicarbonato, fluoruro, yoduro, etc.

Dentro de las propiedades químicas solamente se analizarán en este trabajo algunas de interés para los objetivos del tema: autoionización o disociación del agua (pH), hidrólisis, hidratación, disolución de gases, disolución de soluto, precipitación de minerales, oxidación-reducción e intercambio iónico.

Agua natural

El agua natural en su conjunto constituye un recurso renovable que interviene en el ciclo hidrológico. Se ha demostrado que su cantidad global no varía, aunque sí su cantidad local y su calidad. Antes de abordar las teorías que sustentan los procesos de disolución de los minerales, se debe discutir el concepto químico de agua natural.

Según plantean algunos especialistas (Stum y Morgan, 1970), se entiende por agua natural un sistema de cierta complejidad, no homogéneo, que puede estar constituido por una fase acuosa, una gaseosa y una o más fases sólidas, las cuales se encuentran interactuando entre sí mediante equilibrios químicos regidos por leyes termodinámicas y en cuya composición química intervienen además otros factores (geológicos, hidrogeológicos, geomorfológicos, pedológicos, microbiológicos, climáticos y ambientales). Uno de los subsistemas del agua natural lo constituye el agua mineral, cuya composición es estable y es considerado un recurso mineral.

Aunque en su conjunto el sistema agua natural no es homogéneo, puede estar constituido por subsistemas homogéneos, tales como el océano, las aguas subterráneas, etc. El océano posee cuencas profundas y prácticamente aisladas con composición química definidas. En algunos casos, como en los lagos y las presas, las aguas pueden estar estratificadas, en la superficie la temperatura puede ser más elevada y la densidad menor que en la profundidad. En las aguas subterráneas litorales en contacto con el mar, se pueden presentar también apreciables diferencias de acuerdo con la profundidad (Fig. 3.2).

En general, las aguas subterráneas poseen una composición química que es el resultado de un proceso complejo de interacciones, donde primeramente las aguas procedentes de las precipitaciones (lluvia o nieve) adquieren los gases que se originan en la zona del suelo en el proceso de descomposición y respiración de la materia orgánica y luego, reaccionan con los minerales que subyacen en el medio rocoso.

La composición química de las aguas subterráneas, al cabo de un determinado tiempo, se encuentra en equilibrio químico-físico con el contenido de gases y de fases sólidas disueltas. Estos equilibrios dependen de la temperatura y de la presión del sistema y cualquier cambio en esas condiciones produce una variación en la composición química, que da lugar a una mayor disolución de los minerales o a la precipitación de éstos por recombinación iónica.

Dentro de las aguas naturales deben destacarse las denominadas aguas minerales. Se distinguen del resto de las aguas naturales en que poseen prácticamente invariables su caudal, temperatura y composición química y bacteriológica.

Mecanismos físico-químicos que condicionan la solubilización de los minerales

La química como una de las ciencias exactas tiene sus leyes establecidas desde hace muchos años, y los factores físicos y químicos, que controlan la disolución de los minerales están regidos por las leyes de la termodinámica. Las bases teóricas que fundamentan el proceso de disolución de los minerales por las aguas naturales, se han desarrollado por diferentes investigadores (Hutchinson, 1957; Roques, 1964; Garrels y Christ, 1965; Stum y Morgan, 1970; y Fagundo, 1996). Estos factores desempeñan un importante papel en la forma en que las aguas naturales adquieren su composición química. Cabe destacar los siguientes: el pH del agua, la acción de los gases en la disolución, de los minerales, su solubilidad, la tendencia al establecimiento del equilibrio químico, el efecto de ion común, el efecto salino, el potencial de oxidación reducción del medio, la capacidad de absorción, absorción e intercambio ionico del suelo y otros.

Fecha:14-07-97		Hora:11:40
Prof (m)	Cond. (25 ^{0}C)	Temp. (^{0}C)
1.5	2000	26.1
2	2000	26.1
5	2450	25.4
8	2580	25.3
10	2740	25.3
12	2740	25.3
15	2740	25.4
17	2740	25.5
18	2750	25.5
20	2750	25.5
20.5	5490	25.6
21	8700	25.7
21.5	13170	25.7
22	17620	25.7
22.4	21500	25.7
23	27900	25.8
24	37400	25.8
25	42800	25.8
26	45800	25.9
30	51600	26.0
34	52900	26.0
35	53000	26.0

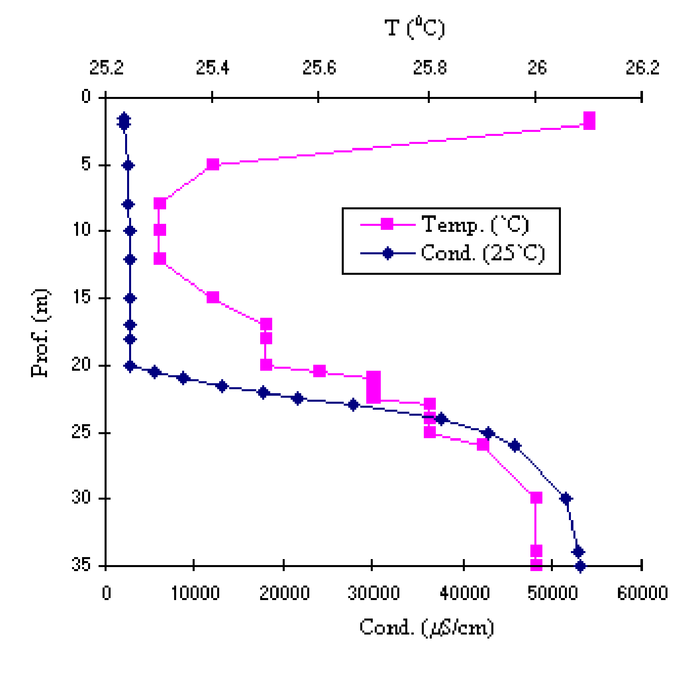


Figura 3.2. Variación de la conductividad eléctrica y la temperatura con la profundidad en un pozo de la Cuenca Sur de La Habana. Se aprecian tres zonas: zona de aguas dulce, zona de difusión o de mezcla de mezcla e interfaz salina.

Para comprender bien los mecanismos físico químicos que condicionan la acción de las aguas de lluvia sobre las rocas de la corteza terrestre (responsables de las interesantes alteraciones que constituyen la génesis de las diferentes especies químicas encontrados en las aguas subterráneas cubanas, la mayoría de ellas de origen kárstico) es necesario profundizar en las siguientes cuestiones básicas:

- Los equilibrios químicos en el medio acuoso, especialmente los que produzcan cambios de electrones, protones, iones o moléculas polares (es decir sus diversos tipos de reacciones; redox, ácido-base o complejos respectivamente), que pueden ocurrir tanto de una manera aislada como combinada y en los que sus productos de alteración, en el caso de ser poco soluble, nos obligaran a considerar el fenómeno de la precipitación y sus particulares influencias sobre los equilibrios iniciales por ejemplo la hidrólisis y la disociación, etc., constituyendo a la larga un escenario variado de mecanismos a tomar en cuenta si se quiere tener una idea

de cómo el agua a través del tiempo va adquiriendo su composición química natural.

- La naturaleza del agua de lluvia la cual no es una sustancia pura, puesto que disuelve los gases, aerosoles marinos y partículas en suspensión que se encuentra a su paso por la atmósfera en su tránsito hacia la tierra, trae como resultado que la misma llegue por lo general cargada de ácido carbónico que se neutralizará cuando la misma se pone en contacto con las rocas terrestres (en el caso de Cuba prevalecen las rocas de naturaleza kárstica). Según Gutiérrez (1982) las características medias (estimadas a partir del análisis de 104 muestras) de las aguas de precipitación en Cuba son, que en las mismas, el catión predominante es el sodio seguido del calcio y el magnesio, el anión dominante es el bicarbonato seguido del cloruro y del sulfato según el peso en mg/l. El valor del pH reportado es de 5.76 unidades, lo cual es relativamente alto, comparado con los datos de la literatura que son de 4.70 y 5 .10 como promedios relativos.
- Las características petrológicas de las rocas, su composición mineralógica y su textura se deben tener presente puesto que son los materiales susceptibles de modificación.

En definitiva se trata de estudiar las reacciones que ocurrirán entre la roca y el agua de lluvia para conocer cómo el agua natural va adquiriendo su composición química, procesos estos que determinan la calidad del agua para un uso dado.

Disociación del agua: pH

Como se ha señalado, la molécula de agua presenta una cierta separación de cargas que le provoca una deformación y le confiere un momento dipolar. Esta separación da lugar a que el átomo de hidrógeno tienda a disociarse del átomo de oxígeno. De este modo de algunas moléculas de agua salta un átomo de hidrógeno hacia la molécula vecina provocando la disociación de la molécula de agua:

$$2\ H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^- \quad (3.1)$$

De ese modo se forman dos iones, uno cargado positivamente, denominándose ion hidronio y otro cargado negativamente, denominado ion hidroxilo, estos iones no se encuentran en el seno del agua como especies aisladas sino hidratadas por otras moléculas de agua no disociadas.

La medida del grado de acidez del agua es el pH, el cual se define como el logaritmo inverso de la actividad del ion hidrógeno (H^+) o hidronio ó (H_3O^+), que resulta de la ionización de un ácido cualquiera; se expresa en moles por litro, aunque al medirse en equipos electrónicos con electrodos de referencia, la acidez se expresa en unidades de pH, por lo general entre 0 y 14, ésta se calcula mediante la expresión:

$$pH = -\log a_{H+} \quad (3.2)$$

Un agua pura disuelve con facilidad sólo aquellos minerales como los de tipo salino o los sulfatos, donde el proceso es de tipo físico. En la mayoría de los casos, sin

embargo, la solubilidad de un mineral se incrementa considerablemente en presencia de ácidos; por ejemplo, en un litro de agua a 25 °C, sólo se disuelven 12 mg de calcita, mientras que en presencia de un ácido fuerte, la solubilidad aumenta de 25 000 a 30 000 veces.

Aunque el agua pura está constituida fundamentalmente por moléculas de H_2O una pequeña porción de la misma se compone de H^+ y OH^-. Esta proporción está controlada por la reacción de disolución:

$$H_2O\ (l) = H^+\ (ac) + OH^+\ (ac) \qquad (3.3)$$

la cual para una temperatura dada se encuentra en equilibrio dinámico.

La constante de equilibrio correspondiente, se denomina constante de disociación del agua y se puede expresar por:

$$K_W = (H^+)(OH^-) \qquad (3.4)$$

donde:

Kw: Constante de disociación del agua a 25 °C ($K_W = 10^{-14}$)

En el agua pura $(H^+) = (OH^-) = (K_W^{1/2}) = 10^{-7}$, por lo que teóricamente su pH debe ser 7. En la realidad, a causa de que ésta se encuentra en contacto con la atmósfera es capaz de disolver CO_2, adquiriendo un pH inferior a ese valor.

El valor del pH de muchas aguas naturales que interactúan con los minerales varía en un estrecho intervalo, por lo general entre 6 y 9, lo cual entre otras causas, se debe a la gran distribución de las rocas carbonatadas y al carácter ácido-básico de las mismas, a través del sistema de equilibrios químicos que se establecen entre CO_2, HCO_3^- y CO_3^{2-}.

Algunos manantiales calientes de origen volcánico poseen una elevada acidez, por la presencia de HCl y SO_2 . Ácidos libres también pueden pasar al agua como resultado del vertimiento de aguas residuales.

El agua de las precipitaciones al pasar por la zona del suelo, donde es abundante el CO_2, adquiere un pH relativamente bajo, del orden de 4.5. Luego por interacción con las rocas carbonatadas éste tiende a elevarse hasta cerca de 7. Cuando esta interacción se produce durante un tiempo prolongado el agua incrementa su contenido de iones HCO_3^-, adquiriendo además iones CO_3^{2-}. En esas condiciones el pH puede alcanzar un valor cercano a 8.4. Por lo general, en los arroyos y ríos de las regiones húmedas no kársticas el pH varía entre 5 y 6.5, mientras que en las regiones kársticas húmedas este valor suele estar comprendido entre 7 y 8. Las aguas marinas tienden a poseer un pH cercano a 8.

Disolución de gases

En un agua natural, la disolución de los gases presentes en la atmósfera como es él oxigeno es imprescindible para permitir la vida en los cauces naturales, o insustituible cuando se trate de la depuración biológica aerobia de aguas residuales.

La solubilidad de un gas en agua depende de la naturaleza del gas, de la presión del gas en equilibrio con el agua y de la temperatura, respondiendo a la ley de Henry. Para el caso del CO_2 por ejemplo:

$$pCO_2 = D\,(H_2\,CO_3) \qquad (3.5)$$

Donde: D: Coeficiente de difusión, constante para una temperatura dada y H_2CO_3 representa la molécula del gas disuelta·

Acción del dióxido de carbono

La cantidad de CO_2 en la atmósfera es de alrededor del 0.03 % el cual se combina con el agua según el siguiente equilibrio:

$$CO_2 \uparrow + H_2O \Leftrightarrow H_2CO_3 \quad (3.6)$$

Dado el carácter de ácido débil este compuesto presenta dos constantes de disociación como se verá en el acápite sobre el equilibrio de los carbonatos.

Por tanto, el agua cargada con el CO_2 atmosférico ha adquirido la capacidad de ceder protones con lo cual presenta un cierto carácter ácido y su pH, será inferior, a 7, lo que le comunica al agua un cierto poder agresivo.

Disolución congruente e incongruente de los minerales

Cuando los productos de una reacción de disolución son todos especies iónicas, se dice que la disolución es congruente. Cuando por el contrario, la disolución de un mineral da lugar a especies iónicas y moléculas no solubles, se dice que la disolución es incongruente. Este último es el caso de muchos aluminosilicatos. En presencia de CO_2 (o de hidrogeniones) el agua disuelve este tipo de mineral y libera sodio, bicarbonato y ácido silícico en el seno de la solución, mientras deposita el mineral arcilloso caolinita. Este proceso ocurre corrientemente como resultado del intemperismo de las rocas graníticas.

En el proceso de disolución de los carbonatos se suelen producir disoluciones incongruentes cuando están presentes calcita y dolomita (Picknett, 1977; Wigley, 1973 a) o calcita y yeso (Wigley, 1973 b). Las aguas en estos casos pueden disolver secuencial o sucesivamente estos minerales. Donde coexistan calcita y dolomita a bajas temperaturas, cuando el agua se encuentre saturada respecto a la dolomita, será sobresaturada respecto a la calcita, precipitando este último mineral a medida que se disuelve el primero; en este caso el agua disuelve incongruentemente a la dolomita. Si por el contrario, este proceso ocurre a una temperatura superior a 10 °C, se producirá la disolución de la dolomita en forma incongruente. Si el proceso de disolución de ambos minerales tiene lugar secuencialmente, entonces puede ocurrir la disolución incongruente, con independencia de la temperatura del agua.

Solubilidad de los minerales

La solubilidad de un mineral en el agua está controlada por la temperatura, presión, pH, potencial redox (Eh) y la relativa concentración de otras sustancias en la solución acuosa. En el medio ambiente natural estas variables se relacionan de manera compleja, de modo que la exacta solubilidad de un mineral en un agua natural no puede predecirse de manera exacta. No obstante, a pesar de esa complejidad las leyes químico-físicas aplicadas al agua pura pueden ser también aplicadas, dentro de determinados límites, a los sistemas naturales.

La disolución de un mineral o la precipitación a partir de una solución saturada está regida por la ley de Acción de Masas, la cual se aplica, además para otros procesos de interacción químico físicos. En general, puede formularse a partir de la expresión siguiente:

$$a\,A + b\,B\,... = c\,C + d\,D\,... \quad (3.7)$$

En condiciones de equilibrio, $K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$ (3.8)

donde:

K: Constante termodinámica de equilibrio, también denominada como constante de estabilidad, constante de disociación (reacciones de disociación química); así como constante del producto de solubilidad (reacciones de disolución).

a: Actividad química.

A y B: Compuestos reaccionantes.

C y D: Productos de la reacción.

a, b, c y d: Número de moles.

El producto de solubilidad (Kps) es un concepto químico-físico que puede ser útil para estimar la concentración de los iones disueltos en los procesos de disolución de minerales En este caso la ecuación de equilibrio químico toma la forma:

$$AaBb = a\,A + b\,B \quad (3.9)$$

donde:

AaBb: fórmula empírica del mineral.

Aplicando la ley de Acción de Masas, el producto de solubilidad queda expresado como:

$$Kps = a_A^a\, a_B^b \quad (3.10)$$

La actividad de una sustancia x en general se define como:

$$a_x = \gamma_X\, m_X \quad (3.11)$$

donde:

m_X: Molalidad de la sustancia x (concentración molal).

γ_x : Coeficiente de actividad de la sustancia x.

Las concentraciones suelen ser iguales a las actividades cuando las soluciones son diluidas.

Las concentraciones serán representadas en este libro por m_x y las actividades aparecerán expresadas por a_x. En otros textos las primeras se representan por corchetes [x], mientras que las actividades se expresan por paréntesis (x) e incluso pr {i}.

Las molalidad se puede calcular a partir de:

$$m_x = \frac{ppm_x 10^{-3}}{PF_x} \quad (3.12)$$

donde :
ppm: Concentración de x, en partes por millón (mg/L).
PF: Peso fórmula de x, en g.

Para el cálculo del coeficiente de actividad de un ion, se puede utilizar la ecuación de Debye-Hückel o la fórmula de Davis:

$$-\log \gamma_x = \frac{AZ_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + a_i^o B \sqrt{\mu}} \quad \text{(Debye-Hückel)} \quad (3.12)$$

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0{,}3\right) \quad \text{(Davis)} \quad (3.13)$$

donde:

γ_x: Coeficiente de actividad.

A y B: Parámetros que dependen de la temperatura (Tabla 3.1).

Z_i: Valencia del ion i.

$a_i°$: Diámetro eficaz del ion (Tabla 3.2).

µ: Fuerza iónica.

La fuerza iónica se puede determinar por la ecuación de Lewis y Randall:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} Z_i^2 m_x \quad (3.14)$$

La ecuación de Debye-Hückel se cumple satisfactoriamente cuando la fuerza iónica es menor de 0,1, lo que corresponde a un agua natural con mineralización alrededor de 5 000 y 8 000 ppm. Cuando µ es mayor de 0,1 y menor de 0,5 se recomienda el uso de la variante de Davis. Los coeficientes de actividad de las principales especies constitutivas de las aguas naturales tienden a disminuir, aunque no en forma lineal, al incrementarse la fuerza iónica.

Tabla 3.1. Valores de los parámetros A y B de la ecuación de Debye-Hückel

Temperatura (0 ^{o}C)	**Parámetro A**	**Parámetro B (10^{-8})**
0	0,4883	0,3240
10	0,4960	0,3258
20	0,5042	0,3273
25	0,5085	0,3281
30	0,5130	0,3290
40	0,5221	0,3305
50	0,5319	0,3321
60	0,5425	0.3338

Tabla 3.2. Valores del diámetro eficaz a_{i^o} de la ecuación de Debye-Hückel para diferentes patrones y pares iónicos

a_{i^o} (10^{8})	**Iones y pares iónicos**
2,5	NH_4^+
3,0	K^+, Cl^-, NO_3^-
3,5	OH^-, HS^-
4,0	SO_4^{2-} , PO_4^{3-}
4,0-4,5	Na^+, HCO_3^-, $CaHCO_3^+$, HSO_4^-, $NaSO_4^-$, KSO_4^-
4,5	CO_3^{2-} , $NaCO_3^-$
5,0	Sr^{2+} , Ba^{2+} , S^{2-}
6,0	Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , $MgHCO_3^+$
9,0	H^+, Al^{3+} , Fe^{3+}

Variación de la constante de equilibrio con la temperatura

Como la constante de equilibrio varía con la temperatura, para conocer el valor del Kps a la temperatura del agua se puede utilizar la expresión de Vant Hoff:

$$\frac{d \ln Kps}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (3.15)$$

donde:

$\Delta H°$: Entalpía de reacción.

R : Constante de los gases ideales.

T : Temperatura.

Algunas consideraciones termodinámicas acerca de los sistemas acuosos

Desde el punto de vista termodinámico, existe una diferencia apreciable entre sistemas aislados, cerrados y abiertos. Se considera un sistema aislado, aquel que no puede intercambiar calor, trabajo o materia con el medio circundante. El sistema se considera cerrado, cuando puede intercambiar energía, pero no materia con el medio, y abierto, cuando puede intercambiar tanto energía como materia. Para ejemplarizar tales sistemas termodinámicos en el ámbito de las aguas naturales, se utilizará el diagrama presentado por Stumm y Morgan (1970), el cual se reproduce en la figura 3.3.

La figura 3.3a, representa un sistema cerrado desde el punto de vista termodinámico, donde las masas de sus constituyentes son fijas, es decir, no intercambia materia con los alrededores. Este sistema está constituido por una fase (solución acuosa), la cual no está sujeta a reacciones químico-físicas con ninguna fase gaseosa o sólida, es decir, representa un sistema idealizado; un ejemplo de este sistema puede considerarse una solución acuosa de electrólitos en un recipiente de laboratorio mantenido a temperatura y presión atmosféricas, utilizada para el estudio de los equilibrios químicos. Los datos termodinámicos (calor de reacción, entalpía, energía libre) obtenidos en estos experimentos, se pueden utilizar en la interpretación de modelos reales más complejos.

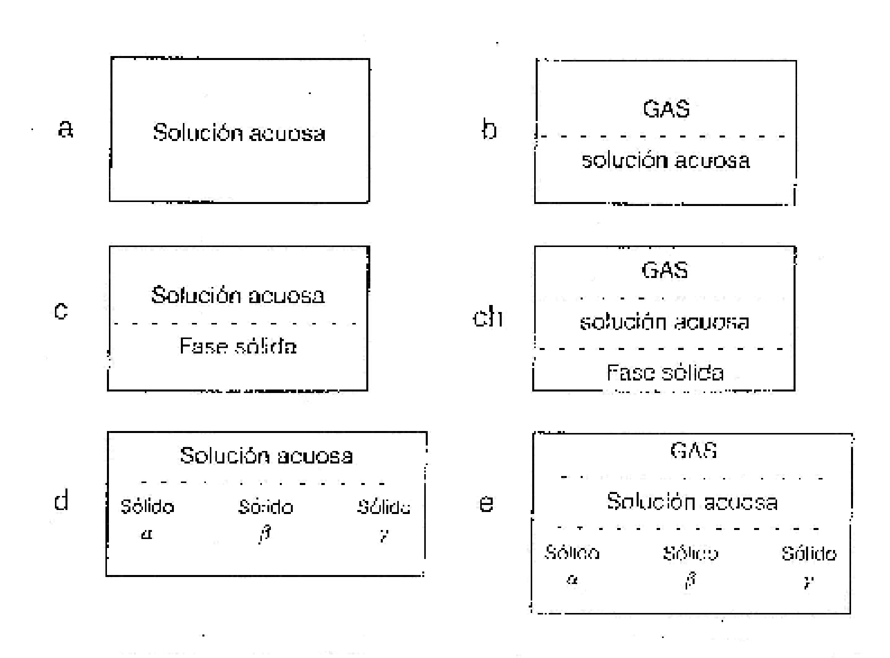


Figura 3.3. Representación de sistemas cerrados constituidos por diferentes fases en equilibrio.

El diagrama b (Figura 3.3) representa un sistema cerrado constituido por una fase gaseosa y una líquida. Ambas fases pueden intercambiar materia entre sí. Este es

el caso, por ejemplo, de un sistema formado por agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). Tanto las moléculas de H_2O como de CO_2 pueden producir reacciones de intercambio entre las dos fases:

$$CO_2\ (g) + H_2O\ (l) = CO_2\ (ac) \qquad (3.16)$$

$$CO_2\ (ac) + H_2O(l) = HCO_3^-\ (ac) + H^+\ (ac) \qquad (3.17)$$

El diagrama c (Figura 3.3) representa un sistema cerrado que comprende una fase acuosa y otra sólida, esta última parcialmente disuelta en agua. Este es el caso, por ejemplo, de la disolución de anhidrita en agua:

$$CaS_4(s) \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad (3.18)$$

Anhidrita

El diagrama ch (Figura 3.3) representa un sistema cerrado constituido por fases liquidas, gaseosas y sólidas que interactúan entre sí. Tal es el caso de las reacciones que intervienen en el sistema CO_2-H_2O-$CaCO_3$:

$$CO_2(g) + H_2O\ (l) + CaCO_3\ (S) = Ca^{2+}\ (ac) + 2\ HCO_3^-\ (ac) \qquad (3.19)$$

Calcita

Cuando las reacciones químicas en este sistema (reacción 3.11) tienden a ir hacia la derecha se produce la disolución de la calcita, mientras que cuando tienden a ir hacia la izquierda, ésta precipita. La ocurrencia de uno u otro evento dependerá de la presión parcial del gas y de la temperatura.

El diagrama d (Figura 3.3) representa un sistema cerrado similar a c, donde interviene más de una fase sólida. Como ejemplo de este caso puede considerarse las reacciones entre los minerales moscovita y caolinita, así como entre caolinita y Gibbsita:

$$KAl_3\ SiO_{10}\ (OH)\ (s) + H^+(ac) = \tfrac{3}{2}\ H_2O\ (l) + \tfrac{3}{2}\ Al_2\ Si_2\ O_5\ (OH)_4\ (s) + K^+\ (ac) \qquad (3.20)$$

Moscovita **Caolinita**

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4\ (s) + 5\ H_2O\ (l) = 2\ H_4SiO_4\ (ac) + Al_4O_3{\cdot}3H_2O\ (s) \qquad (3.21)$$

Caolinita **Gibbsita**

El diagrama e (Figura 3.3) representa un sistema cerrado similar a d, donde interviene más de una fase sólida. Como ejemplo de este sistema se puede tomar la disolución simultánea de los minerales calcita (reacción 3.11) y dolomita por un agua natural que posee un cierto contenido de CO_2:

$$CO_2(g) + H_2O\ (l) + CaMg(CO_3)_2\ (s) = Ca^{2+}\ (ac) + Mg^{2+}\ (ac) + 4\ HCO_3^-\ (ac) \quad (3.23)$$

Dolomita

Relación entre la energía libre y la constante de equilibrio

Desde el punto de vista termodinámico, el estado de equilibrio es un estado de máxima estabilidad, hacia el cual un sistema químico-físico cerrado se dirige mediante procesos irreversibles. En general, los cambios en este caso tienden a un decremento en la función de la energía, conocida como energía libre de Gibbs. En estas condiciones de mínima energía se obtiene una máxima entropía en el sistema.
La fuerza directriz en las reacciones químicas es comúnmente representada por la energía libre de Gibbs (G_r), para un sistema a temperatura y presión constantes, la cual representa los cambios en la energía interna por unidad de masa, y es una medida de la capacidad de una reacción para donar trabajo no mecánico.

La condición de equilibrio químico puede definirse como:

$$\Sigma \text{ energía libre de los productos} - \Sigma \text{ energía libre de los reaccionantes} = 0 \quad (3.24)$$

Los reaccionantes y los productos en la ecuación 3.24 se consideran a temperatura y presión definidas en las condiciones de equilibrio. A partir de esta definición se pueden relacionar los cambios de energía libre con la constante de equilibrio. Para ello es necesario previamente, definir la energía libre estándar $G_f°$ (en algunos textos aparece como $F_f°$). Esta magnitud se puede considerar como la energía libre de la reacción que es capaz de producir 1 mol de sustancia a partir de los elementos estables bajo las condiciones definidas para los estados estándares.

La energía libre estándar de formación de un elemento estable es tomada como cero por convención; por ejemplo la del hidrógeno, y como 1, la energía estándar del agua pura a la temperatura y presión de la reacción. En general, en el Handboock de Química Física (Robert et al, 1983) y libros especializados, aparecen los valores de $G_f°$ de las diferentes especies químicas.

Los cambios de energía libre estándar de una reacción pueden ser explicados como la suma de las energías libres de formación de los productos en sus estados estándares, menos las energías de formación de los reaccionantes también en estos estados.

$$Gf° = \Sigma\ Gf_{\text{Productos}} - Gf^{o}_{\text{Reaccionantes}} \quad (3.25)$$

donde:

Gf°: Energía libre estándar.

Para una reacción general (3.25), los cambios de energía libre de la reacción están relacionados con los cambios en la energía libre estándar y las actividades de cada

uno de los reaccionantes, así como de los productos sometidos a las mismas condiciones de temperatura y presión, mediante la expresión:

$$Gr = Gr^{o} + RT\ln\frac{(C)^{c}(D)^{d}}{(A)^{a}(B)^{b}} = Gr^{o} + RT\ln Q \qquad (3.26)$$

Donde:

R: Constante de los gases ideales.

T: Temperatura, en °K.
Q: Constante de reacción.
Gr: Energía de reacción.
Gr°: Energía estándar de reacción.

Para una reacción que procede espontáneamente Gr < 0. Si Gr > > 0 la reacción sólo puede ocurrir en dirección inversa y si Gr = 0, no procede en ninguna dirección, lo que equivale a la condición de equilibrio. Por tanto, en estas últimas condiciones, sustituyendo en 3.2:

$$Gr° = - RT \ln K \qquad (3.27)$$

El cociente de reacción Q (ecuación 3.17) se relaciona con las velocidades de reacción directa e inversa (entre los reaccionantes y los productos respectivamente) mediante la expresión:

$$\frac{\gamma_d}{\gamma_i} = \frac{K_d}{K_i}\frac{1}{Q} = \frac{K}{Q} \qquad (3.28)$$

donde:

γ_d: Coeficiente de actividad de los reaccionantes.

γ_i: Coeficiente de actividad de los productos.
k_d: Constante de velocidad de los reaccionantes.
ki: Constante de velocidad de los productos.
Si existe el equilibrio, de modo que K = Q.

El cociente de reacción también se expresa como:

$$Q = \prod_i \{i\} i = \frac{(C)^{c}(D)^{d}........}{(A)^{a}(B)^{b}........} \qquad (3.29)$$

En condiciones diferentes del equilibrio (condiciones de desequilibrio), Gr $\neq$ 0:

$$Gr = Gr^{o} + RT \ln\prod_i \{i\} i \qquad (3.30)$$

Relación entre la constante de equilibrio y la solubilidad

En las reacciones de disolución de minerales, la constante de equilibrio se conoce comúnmente como constante del producto de solubilidad (KPS). El logaritmo inverso de esta constante de equilibrio se denomina pK y tiene una gran significación geoquímica:

$$pK = - \log K \quad (3.31)$$

La solubilidad de un mineral en agua pura se puede calcular a partir de la constante del producto de solubilidad; por ejemplo, la disolución de la anhidrita, la cual puede representarse mediante la ecuación química de disociación (3.18). En este caso, la constante del producto de solubilidad de la anhidrita (K_{anh}) es:

$$K_{anh} = (Ca^{2+})\ (SO_4^{2-}) = 3{,}4\ .\ 10^{-5} \qquad (3.32)$$

Si x es la solubilidad del $CaSO_4$ en moles por litro, las concentraciones de los iones Ca^{2+} y SO_4^{2-} también serán x, puesto que x moles de $CaSO_4$ se disuelven para producir x ion gramos de Ca^{2+} y x ion gramos de SO_4^{2-}. Al sustituir en 3.23, la solubilidad será: $x = (3{,}4\ .\ 10^{-5})^{1/2} = 5{,}9\ .\ 10^{-3}$ moles. Como 1 mol de $CaSO_4$ = 100 g/L, x = 590 g/L.

La solubilidad de un mineral en las aguas naturales es mucho más compleja de lo que se deduce de las expresiones termodinámicas para el agua pura. La misma está determinada por la temperatura, la presión parcial de los gases disueltos, el pH, el potencial redox, el estado de división de las partículas, la concentración relativa de otros iones, sin considerar los aspectos de tipo no químico-físicos. En el medio natural estos elementos están relacionados de tal manera que no puede predecirse exactamente la forma en que ocurrirá el proceso.

En la tabla 3.3 se presenta la solubilidad en agua a 25 °C de varios minerales constitutivos de las rocas karsificables, el valor del pK, así como las reacciones químicas correspondientes. Su análisis pone de manifiesto que el pK es un pobre indicador de la solubilidad relativa de los minerales, lo cual se debe a que en las reacciones de equilibrio las actividades de los iones o moléculas se encuentran elevados a una potencia igual al número de moles en la reacción de disolución balanceada. Por ejemplo, la solubilidad de la calcita en agua pura a pCO_2 1 bar (1 atm) es de 500 mg/L, mientras que la solubilidad de la dolomita bajo las mismas condiciones es cercana a este valor (480 mg/L), a pesar de que las constantes de equilibrio difieren en un orden de 8. La similar solubilidad se debe a que, en este caso, el término (CO_3^{2-}) se encuentra elevado a la segunda potencia en la dolomita y a la primera potencia en la calcita.

Tabla 3.3 Reacción química, pK, solubilidad y concentración en las aguas meteóricas de algunos minerales constitutivos de las rocas, que se disuelven congruentemente y pueden originar formas kársticas o pseudokársticas.

Mineral	***Reacción química***	**pK**	**Solubilidad**	**Concentración (mg/L)**
Halita	$NaCl = Na^{+} + Cl^{-}$	-1.6	360 000	5-10 000
Silvita	$KCl = K^{+} + Cl^{-}$	-0.9	244 000	0-10 000
Anhidrita	$CaSO_4 = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$	4.5		
Yeso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	4.6	2400	0-1 500
Calcita	$CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8.4	100*,480**	10-300
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	17.0	90*, 500**	10-300 $CaCO_3$
Sílice amorfa	$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$		120	3.65
Cuarzo	$SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$	37.0	12	3.12
Gibbsita	$Al_2O_3 . 2H_2O + H_2O = 2Al^{3+} + 6\ OH^{-}$		0.001	Trazas

* multiplicado por 10^{-3} bar

** multiplicado por 10^{-1} bar

Con relación al efecto de la solubilidad de los minerales sobre el paisaje kárstico se puede indicar que a causa de la alta solubilidad de las rocas salinas, los depósitos de estos minerales son rápidamente destruidos por la acción disolvente de las aguas meteóricas, en estos casos sólo se pueden apreciar algunos afloramientos poco voluminosos de halita o silvita. En ocasiones desempeñan un papel importante en los procesos de karstificación de tipo intersticial.

Los afloramientos de anhidrita y yeso son algo más comunes en la naturaleza, los procesos de karstificación son muy intensos en las rocas ricas en estos minerales. En ocasiones se forman cavernas de grandes magnitudes y depresiones kársticas en terrenos donde abunda el yeso. Sin embargo, algunas cuevas en yeso no alcanzan mayores dimensiones a causa de la destrucción de las galerías, como consecuencia de la intensa corrosión química.

Las calizas y dolomías constituyen los afloramientos más comunes de las rocas kársticas. La solubilidad y contenido en las aguas son similares al de los minerales calcita y dolomita, constitutivos respectivamente de estas rocas.

Las areniscas silíceas y las cuarcitas son frecuentes en los afloramientos. El contenido de SiO_2 en las aguas procedentes de estas rocas suele ser mayor que el encontrado en las aguas que se originan en las rocas carbonatadas, aunque en ocasiones existe algún solapamiento en los rangos de concentración.

En virtud de la relativa poca solubilidad, en el paisaje de estos terrenos no predominan las formas kársticas, sólo se destacan algunas formas pseudokársticas a pesar de que la distribución de este tipo de roca es muy abundante en la naturaleza. Las formas de disolución más significativas están asociadas a las aguas termales, ya que la solubilidad de la cuarcita se incrementa rápidamente con la temperatura, siendo superior a la de la calcita a 100 ºC.

Disolución de minerales solubles

Cuando los productos de una reacción de disolución son todos especies iónicas, se dice que la disolución es congruente. Este es el caso de la disolución por las aguas naturales de los minerales halita, calcita, dolomita y yeso, cuyas reacciones y ecuaciones de equilibrio químico se muestran a continuación:

$$\underset{\text{Halita}}{NaCl} = Na^{+} + Cl^{-} \quad (3.33)$$

$$K_h = a_{Na^+} a_{Cl^-} \quad (3.34)$$

$$\underset{\text{Calcita}}{Ca\,CO_3}\,(s) = Ca^{2+}\,(ac) + 2\,CO_3^{2-} \quad (3.35)$$

$$K_c = a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}} \quad (3.36)$$

$$\underset{\text{Dolomita}}{CaMg(CO_3)_2}\,(s) = Ca^{2+}\,(ac) + Mg^{2+}\,(ac) + 2\,CO_3^{2-}\,(ac) \quad (3.37)$$

$$K_d = a_{Ca^{2+}} a_{Mg^{2+}} a^2_{CO_3^{2-}} \quad (3.38)$$

$$\underset{\text{Yeso}}{CaSO_4.2\,H_2O}\,(s) = Ca^{2+}\,(ac) + SO_4^{2-}\,(ac) + 2\,H_2O\,(l) \quad (3.39)$$

$$K_y = a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}} \quad (3.40)$$

Disolución incongruente de los silicatos

Cuando los productos de una reacción de disolución son todos especies iónicas, se dice que la disolución es congruente. Cuando por el contrario, la disolución de un mineral da lugar a especies iónicas y moléculas no solubles, se dice que la disolución es incongruente. Este último es el caso de muchos aluminosilicatos; por ejemplo, la ecuación química correspondiente a la disolución incongruente de la albita, un aluminosilicato de sodio:

$$\underset{\text{Albita}}{NaAlSi_3O_8}\,(s) + CO_2\,(g) + 1\tfrac{1}{2}\,H_2O\,(l) = Na^{+}(ac) + HCO_3^{-}\,(ac) + 2H_4SiO_4\,(l) + \tfrac{1}{2}\,\underset{\text{Caolinita}}{Al_2Si_2O_5(OH)_4}\,(s) \quad (3.41)$$

En presencia de CO_2 el agua disuelve el mineral albita, liberando sodio, bicarbonato y ácido silícico en el seno de la solución, mientras deposita el mineral arcilloso caolinita. Este proceso ocurre corrientemente como resultado del intemperismo de las rocas graníticas. Al aplicar la ley de acción de masas en condiciones de equilibrio químico, se obtiene:

$$K_{alb} = \frac{(Na^{+})(HCO_3^{-})(H_4SiO_4)^2}{pCO_2} \quad (3.42)$$

Donde:

K_{alb}: Constante del producto de solubilidad del mineral albita.

En el proceso de disolución de los carbonatos se suelen producir disoluciones incongruentes cuando están presentes calcita y dolomita (Picknett, 1972; Wigley, 1973 a) o calcita y yeso (Wigley, 1973 b). Las aguas en estos casos pueden disolver secuencial o sucesivamente estos minerales. En términos de constantes de equilibrio y actividades, la disolución de la calcita y la dolomita se pueden expresar por:

$$K_c=(Ca^{2+})(CO_3^{2-}) \qquad (3.43)$$

$$K_d=(Ca^{2+})(Mg^{2+})(CO_3^{2-})^2 \qquad (3.44)$$

Las solubilidades de la calcita y la dolomita serán entonces, respectivamente:

$x_c = (K_c)^{1/2}$ y $x_d = (K_d)^{1/4}$ y la relación de solubilidades de ambos será:

$$\frac{x_d}{x_c} = \frac{k_d^{1/2}}{k_c} \qquad (3.45)$$

Por tanto, de acuerdo con los valores de K_d y K_c, si T < 10°C, $K_d^{1/2} > K_c$, siendo la dolomita más soluble que la calcita. Si por el contrario T > 10 °C y $K_d^{1/2} < K_c$, la calcita es más soluble que la dolomita.

Lo expuesto en el párrafo anterior implica que donde coexistan ambos minerales a bajas temperaturas, cuando el agua se encuentre saturada respecto a la dolomita, será sobresaturada respecto a la calcita, precipitando este último mineral a medida que se disuelve el primero; en este caso el agua disuelve incongruentemente a la dolomita. Si por el contrario, este proceso ocurre a una temperatura superior a 10 °C, se producirá la disolución de la dolomita en forma incongruente.

Si el proceso de disolución de ambos minerales tiene lugar secuencialmente, entonces puede ocurrir la disolución incongruente, con independencia de la temperatura del agua.

Variación de la composición química del agua kárstica a consecuencia del impacto antropogénico

Aunque algunos aspectos relacionados con el efecto negativo de la actividad del hombre en el karst se ha abordado en el capítulo 2 de este libro, al ser analizado el papel de la actividad microbiológica en la generación de CO_2, así como la corrosión mediante procesos microbiológicos y bioquímicos, por su importancia, el efecto antropogénico en el karst será objeto de un análisis complementario en este capítulo.

El agua constituye un recurso valioso que el hombre utiliza. En cierta medida el agua natural sufre un constante proceso de contaminación, en el cual parte es compensado por los procesos de autodepuración.

La contaminación es un proceso natural o artificial, mediante el cual se agrega al agua normal o beneficiosa elementos, sustancias o materia viva, que la convierte en perjudicial para todos o algunos de los diferentes usos (Ferro, 1982). Por lo general, las aguas superficiales se suelen afectar con más facilidad que las subterráneas.

La contaminación de los recursos hídricos en el karst es objeto de interés particular, a causa de la vulnerabilidad de este medio (Santo, 1991). A pesar de que en el karst el movimiento del agua es preferentemente subterráneo, este escurrimiento se realiza con preferencia a través de grietas, fisuras, conductos, así como cavidades más o menos amplias y aireadas, donde prevalecen condiciones de flujo de tipo turbulento, muy similares a las superficiales y en las mismas son factibles los procesos microbiológicos aeróbicos.

Entre los efectos negativos de la actividad del hombre, que dan lugar a la contaminación del agua kárstica se pueden considerar los siguientes:

1. Vertimiento de residuales orgánicos agroindustriales y urbanos.
2. Vertimiento de residuales inorgánicos.
3. Incremento de nitratos (nitrificación), pesticidas y otras sustancias, a causa del tratamiento químico en la agricultura.
4. Contaminación, a causa de la actividad minera.
6. Derrame de hidrocarburos.
6. Salinización de los acuíferos costeros por sobreexplotación.
7. Contaminación, a causa de la actividad del hombre, especialmente el turismo en el karst.
8. Deforestación del paisaje kárstico.

Entre los efectos producidos por el vertimiento o percolación en el karst de los residuales orgánicos y urbanos se pueden considerar los siguientes:

1. La disminución de los niveles naturales de oxígeno disuelto y aumento del contenido de materia orgánica biodegradable en las aguas superficiales y subterráneas.
2. Eutroficación en lagos y embalses con producción de mal olor.
3. Aumento de la población microbiológica patógena, dando lugar a la aparición de enfermedades de origen hídrico.
4. Incremento de sólidos orgánicos suspendidos y sedimentables en corrientes superficiales.
6. Aumento del contenido de sales disueltas provocado por aportes salinos de residuales industriales.

En la literatura especializada aparecen muchas citas bibliográficas, donde se presentan los principales problemas relacionados con el efecto del impacto humano sobre regiones potencialmente vulnerables como son los acuíferos kársticos (Legrant, 1985; Chen, 1991; James, 1991; Pacheco et al, 2000; Marín et al, 2000; Parise y Pascali, 2003). Aunque la mayoría de los karstólogos coinciden en señalar que el karst es poco propicio para la disposición de este tipo de residual; sin embargo, algunos trabajos ponen de manifiesto la buena capacidad autodepuradora

del medio kárstico para aquellos residuales industriales ácidos procedentes de la industria del petróleo (Lin Hua, 1991); así como para corrientes subterráneas contaminadas por la actividad del hombre (Hemmel, 1990).

En el caso de corrientes superficiales, algunos investigadores han evaluado el grado de autodepuración del karst y otros medios no kársticos en función de la remoción bacteriana (Quesada y Gutiérrez, 1982; Quesada, 1986), como vía complementaria de tratamiento de los residuales antes de su vertimiento (Gutiérrez, 1982; Gutiérrez et al,1982). La disposición o infiltración de residuales urbanos y, en general, la urbanización, así como el turismo en regiones kársticas, dan lugar a un incremento de los componentes del ciclo del nitrógeno en las aguas, fundamentalmente NO_3^- y NO_2^- (Krawcyk 1990; Kranje y Kogovsek, 1990; Waterhouse, 1984; Gitiérrez, Molerio y García, 1982).

El contenido de NO_3^- en las aguas potables, según establecen las normas, no debe exceder los 60 mg/L. Sin embargo, en algunas aguas kársticas se han encontrado concentraciones del orden de 600 mg/L (Smith, 1988). Mediante la actividad de fertilización agrícola, también se incorpora al karst una buena cantidad de sustancias nitrogenadas, así como fertilizantes, pesticidas y otras sustancias químicas (Pekny et al, 1987; Muler y Eingold, 1987; Pulido Bosch et al, 1993).

En Cuba, Gutiérrez y colaboradores (1982) han estudiado la vulnerabilidad de los acuíferos kársticos a los procesos de nitrificación. Según estos investigadores, los volúmenes de nitrógeno que aportan las diferentes fuentes en las áreas agrícolas son las siguientes:

Fuente	Concentración (kg/ha)
Fijación atmosférica	20-30
Aporte por precipitación	3-6
Aporte por riego	3-40
Aporte por residuales animales	10-30
Fertilizantes nitrogenados	60-120

El riego con las propias aguas subterráneas de la cuenca, la cual es objeto de contaminación, constituye un elemento importante en el balance de nitrógeno. El efecto de la irrigación con efluentes sobre la calidad de las aguas kársticas subterráneas, también se ha evaluado con vistas a eliminar los efectos negativos potenciales de la contaminación bacteriológica (Kaplen, 1987). En Cuba muchas áreas agrícolas se irrigan con residuales azucareros y hasta el presente los resultados son satisfactorios.

El vertimiento de residuales inorgánicos se refleja en las aguas mediante un incremento en el contenido de compuestos metálicos (Rorsh y Llard, 1984), de éstos los más tóxicos son: plomo, mercurio, zinc y cadmio. Esto es común, por ejemplo, en muchas aguas procedentes de minas, las cuales se caracterizan por poseer valores de pH muy bajos, capaces de disolver en esas condiciones muchos microcomponentes (Reed y Singh, 1987).

La deforestación también produce efectos indeseables en el karst (Griolet, 1987). En las áreas montañosas la tala de bosques favorece el arrastre de sólidos disueltos y en suspensión, así como de la materia orgánica durante las lluvias o la fusión de las nieves, provocando cambios en la calidad del agua y sedimentación en lagos, ríos y cuevas.

La sobreexplotación de los acuíferos kársticos litorales con vistas al abasto o el regadío, trae como consecuencia que disminuya la presión hidrostática y se produzca una penetración mayor del agua de mar. Los problemas relacionados con la explotación de los acuíferos kársticos costeros son objeto de estudios en muchas áreas kársticas de Europa (Pulido-Bosch, 1976; 1989, 1991; Mijatovic, 1984), Estados Unidos (Strengfield y Rapp, 1984), México (Back et al, 1986) y Cuba (Fagundo y Arellano, 1991; Fagundo et al, 1993; Barros, 1982; Laphin y Luege, 1969; Shayakubov y Morales, 1980; González y Feitó, 1988).

Relacionado con la excesiva extracción de aguas en las regiones kársticas, se encuentran los fenómenos de creación de dolinas y producción de derrumbes, al quedar evacuado un horizonte acuífero, que facilita el desprendimiento de la cobertura.

Zonas de protección y control sistemático de la calidad de las aguas

La actividad del hombre causa un deterioro progresivo de la calidad de las aguas superficiales y subterráneas. A pesar de que estas últimas son menos susceptibles a la contaminación, una vez contaminadas, se hace muy difícil restablecer su calidad original (González y Jiménez, 1988 a).

Con vistas a preservar la calidad de las aguas kársticas, de forma tal que se pueda utilizar racionalmente en beneficio de la economía, se han establecido zonas de protección sanitaria, como tal se denomina el área alrededor de la toma de agua, donde se establecen diferentes tipos de regulaciones con el objetivo de evitar la contaminación y hacer mínimo el riesgo de su degradación (González y Jiménez, 1988 b).

En los últimos años, se han llevado a cabo muchas investigaciones aplicadas en el campo de la hidrogeología, con el objetivo de establecer las zonas de protección sanitarias alrededor de las fuentes de captación de interés económico social (Daoxian, 1987; Fritz y Pavicic, 1987; Kullman, 1987; Tulipano y Fidelibus, 1991).

La falta de cultura en relación con lo que debe ser la zona de protección de una fuente kárstica, hace que con frecuencia, se construyan letrinas en la misma área en que se encuentra el pozo que se utiliza para el consumo de las personas, lo cual da lugar a que por percolación pasen a la fuente gérmenes patógenos y se requiera instalar un sistema costoso de tratamiento del agua. Esta forma de contaminación era muy frecuente en muchos pueblos de Cuba hace algunos años e incidía de manera significativa en un alto índice de parasitismo en la población infantil.

Con vistas al control de la calidad de las aguas kársticas, también se han elaborado políticas y sistemas de vigilancia, mediante el registro sistemático de algunos indicadores de tipo químico-físico y bacteriológico.

Capítulo 4. Equilibrio químico de los carbonatos

Sistema de equilibrio de los carbonatos

Las leyes termodinámicas han encontrado una elegante aplicación en la disolución de las calizas y dolomías, donde tienen lugar los sistemas de equilibrios CO_2 - H_2O-$CaCO_3$ y CO_2 - H_2O- $CaMg(CO_3)_2$ respectivamente (Fagundo, 1996). La disolución de los minerales constitutivos de las rocas carbonatadas comprende una serie de procesos físicos y químicos donde intervienen estados gaseosos, líquidos y sólidos a través de interfases aire –agua - roca y un sistema de equilibrios químicos. Para el caso de la calcita, estos se pueden resumir de la manera siguiente:

1. Difusión del CO_2 en agua durante las precipitaciones:

$$CO_2\ (g) = CO_2\ (ac) \quad (4.1)$$

La concentración del CO_2 en el agua es función de la presión parcial del gas (pCO_2) en la atmósfera en contacto con la solución acuosa y se determina por la ley de Henry:

$$pCO_2 = D\ (H_2\ CO_3) \qquad (4.2),$$

Donde, D es el coeficiente de difusión, constante para una temperatura dada.

2. Formación de ácido carbónico (durante las lluvias o en la atmósfera del suelo):

$$CO_2\ (ac) + H_2\ O\ (l) = H_2CO_3\ (l) \qquad (4.3)$$

La constante de equilibrio correspondiente (K_b) es:

$$K_b = \frac{a_{H_2CO_3}}{pCO_2} \qquad (4.4)$$

3. Disociación del ácido carbónico:

$$H_2CO_3\ (ac) = H^+\ (ac) + HCO_3^-\ (ac) \qquad (4.5)$$

$$HCO_3^-\ (ac) = H^+\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac) \qquad (4.6)$$

y las constantes de equilibrio son:

$$K_1 = \frac{a_{H^+}\,a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}}\ (4.7);\quad K_2 = \frac{a_{H^+}\,a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} \qquad (4.8)$$

4. Disolución de los cristales de $CaCO_3$

$$CaCO_3\ (s) = Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}\ (ac) \qquad (4.9)$$

Calcita

En condiciones de equilibrio: $Kc = aCa^{2+}aCO_3^{2-}$ (4.10)

5. Disociación de la molécula de agua

$$H_2O\ (l) = H^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \quad (4.11)$$

donde la constante de disociación de ésta se puede observar en la ecuación 24:

$$Kw = a_{H^+} a_{OH^-} \quad (4.12)$$

Al integrar las ecuaciones químicas anteriores, se obtiene la ecuación que representa la disolución de la calcita (ecuación 4.13):

$$CO_2\ (g) + H_2O\ (l) + \underset{\text{Calcita}}{CaCO_3\ (s)} = Ca^{2+}\ (ac) + 2HCO_3^-\ (ac) \quad (4.13)$$

Para satisfacer la condición de neutralidad eléctrica de la solución, es necesario que la suma de las cargas de los cationes sea igual a la de los aniones. En términos de concentraciones esto se puede expresar por:

$$2\ mCa^{2+} + mH^+ = mHCO_3^- + 2\ mCO_3^{2-} + mOH^- \quad (4.14)$$

Como las concentraciones de CO_3^{2-}, H^+ y OH^- son despreciables en condiciones habituales (para un pH menor de 8,4), respecto a las de Ca^{2+} y HCO_3^-, la expresión 4.14 se puede reducir a: $2\ mCa^{2+} = mHCO_3^-$ (4.15)

Si se desea conocer las concentraciones de las especies químicas involucradas en el sistema de equilibrios químicos, esto es CO_2, H_2CO_3, H^+, Ca^{2+}, HCO_3^-, CO_3^{2-} y OH^- es necesario resolver el sistema constituido por las ecuaciones de equilibrios químicos (4.2), (4.4), (4.7), (4.8), (4.12) y la de balance de carga (4.15). Para facilitar el tratamiento se debe adoptar que la solución es diluida, de manera que las actividades (a) son iguales a las concentraciones (m).

La concentración del ion HCO_3^- se puede calcular al despejar ésta de la ecuación (4.8):

$$a_{HCO_3} = \frac{a_{CO_3^-}\, a_{H^+}}{K_2}$$ (4.16) y la de CO_3^{2-} a partir de (4.10): $$a_{CO_3^{2-}} = \frac{K_c}{a_{Ca^{2+}}}$$ (4.17)

Si se toma en cuenta la ecuación (4.15) y se sustituye el valor de $mHCO_3^-$ en función de mCO_3^{2-}, según la ecuación (4.16) se obtiene:

$$2a_{Ca^{2+}} = \frac{K_c a_{H^+}}{K_2 a_{Ca^{2+}}}$$ (4.18), al despejar mH^+ en la ecuación (4.18):

$$\frac{1}{a_{H^+}} = \frac{K_c}{2K_2 a^2_{Ca^{2+}}} \quad (4.19)$$

sí se aplica logaritmos y se toma en cuenta que por definición pH = - log a_{H+}, queda:

$$pH = -2 \log mCa^{2+} + \log K_2 - \log K_c \quad (4.20)$$

La expresión (4.19) corresponde a la ecuación teórica mediante la cual se confecciona el diagrama de Tillman-Trombe. Este diagrama puede usarse para el cálculo de la agresividad de las aguas kársticas.

Caracterización de aguas de diferente naturaleza hidrogeoquímica por su disposición en el diagrama de Tillman Trombe

El diagrama de Tillman Trombe ha sido ampliamente utilizado por la literatura europea (Francia, Polonia, República Checa, etc.), para estimar el grado de agresividad de un agua respecto a la calcita, no así por los hidrogeólogos americanos y de otros países occidentales ya que las determinaciones de los índices de saturación definidos por Back et al. (1966) mediante algorítmos de cálculo son más precisos al incluir los iones complejos en la aproximación termodinámica. No obstante estos diagramas constituyen una herramienta útil para caracterizar aguas kásticas de diferentes tipos (Fagundo et al., 1997). En la figura 3.1 se muestra la posición que ocupan en el diagrama de Tillman Trombe, aguas de diferente naturaleza hidrogeoquímica que drenan sedimentos carbonatados y no carbonatados en la Sierra del Rosario. En general, la disposición de los distintos tipos de aguas en este diagrama está relacionada con el tiempo de recorrido de las mismas en el acuífero y la factibilidad del flujo de interactuar con el medio (contenido de CO_2 en el suelo, reacción en condiciones de sistema abierto o cerrado respecto al CO_2, disponibilidad de calcita en el terreno, etc.).

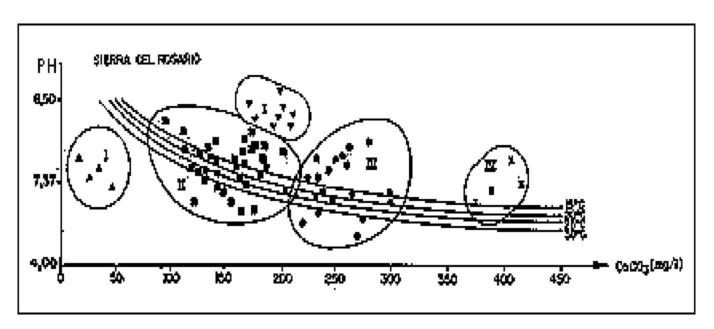


Figura 4.1. Diagrama de Tillman Trombe donde se aprecia el lugar que ocupan diferentes tipos de agua en la Sierra del Rosario: 1a- manantiales y arroyos superficiales de baja mineralización que drenan esquistos, areniscas y carbonatos de la Fm. Manacas; 1 b- arroyos que discurren por rocas ultrabásicas; 2- surgencias y resurgencias kársticas que drenan carbonatos de las formaciones Guajaibón y Artemisa; 3- manantiales de la zona de circulación profunda del karst (que drenan calizas de la Fm. Artemisa); 4- Manantiales y pozos de la zona más profunda del acuífero desarrollado en calizas de la Fm. Artemisa.

Determinación del estado de un agua natural con respecto al equilibrio considerando la formación de iones complejos

En el proceso de disolución de los minerales por las aguas naturales, además de los iones libres comúnmente conocidos (HCO_3^- , CO_3^{2-}, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ y K^+), se originan en cantidades muy pequeñas los denominados iones complejos y pares iónicos: $CaHCO_3^+$, $CaCO_3^o$, $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^o$, $NaCO_3^-$, $NaHCO_3^o$, $CaSO_4^o$, $MgSO_4^o$, $NaSO_4^-$, HSO_4^- y otros. A pesar de su pequeña concentración, cuando no se consideran en los cálculos cuantitativos de la agresividad de las aguas kársticas se pueden cometer errores (Garrels et al, 1961).

El cálculo de las concentraciones de los iones complejos y pares iónicos relacionados con los sistemas CO_2 - H_2O - $CaCO_3$ y CO_2 - H_2O - $CaMg(CO_3)_2$, se puede realizar mediante métodos numéricos (Alvarez y Fagundo, 1991). Para ello es necesario tomar en consideración un sistema de ecuaciones de equilibrio químico, que contemple tanto los iones libres como los iones complejos o pares iónicos, estos últimos se relacionan a continuación:

$$K_3 = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{CaHCO_3^+}} \quad (4.21); \qquad K_4 = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{CaCO_3^o}} \quad (4.22)$$

$$K_5 = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{HCO_3^-}}{a_{MgHCO_3^+}} \quad (4.23) \qquad K_6 = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{a_{MgCO_3^o}} \quad (4.24)$$

$$K_7 = \frac{a_{Na^+} a_{CO_3^{2-}}}{a_{NaCO_3^-}} \quad (4.25) \qquad K_8 = \frac{a_{Na^+} a_{HCO_3^-}}{a_{NaHCO_3^o}} \quad (4.26)$$

$$K_9 = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{CaSO_4^o}} \quad (4.27) \qquad K_{10} = \frac{a_{Mg^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}{a_{MgSO_4^o}} \quad (4.28)$$

$$K_{11} = \frac{a_{Na^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{NaSO_4^-}} \quad (4.29) \qquad K_{12} = \frac{a_{K^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{KSO_4^-}} \quad (4.30)$$

$$K_{13} = \frac{a_{H^+} a_{SO_4^{2-}}}{a_{HSO_4^-}} \quad (4.31)$$

Por último, habrá que considerar, además las ecuaciones de balance de masas siguientes:

mCa^{2+} total = mCa^{2+} + m $CaHCO_3^+$ $mCaCO3^o$ + m CaSO4 (4.32)

mMg^{2+} total = mMg^{2+} + $mMgHCO3^+$ + $mMgCO3^o$ + $mMgSO4^{2-}$ (4.33)

mNa^+ total = mNa^+ + $mNaCO3^-$ + $mNaHCO3^o$ + $mNaSO4^-$ (4.34)

$m\,K^{+}$ total = $m\,K^{+}$ + $m\,KSO4^{-}$ (4.35)

$mSO4^{2-}$ total = $mSO4^{2-}$ + $mCaSO4^{o}$ + $mMgSO4^{o}$ + $mNaSO4^{-}$ + $mKSO4^{-}$ + $mHSO4^{-}$ (4.36)

$mHCO3^{-}$ total = $mHCO3^{-}$ + $mCaHCO3^{+}$ + $mMgHCO3^{+}$ + $m\,aCO3^{o}$ + $mMgCO3^{o}$ + $mCO3^{2-}$ + $mNaCO3^{-}$ + $mNaHCO3^{o}$ (4.37)

En el proceso de cálculo se determinan primero las constantes de equilibrio a la temperatura del agua y la fuerza iónica sin tener en cuenta los iones complejos. Luego se determinan las actividades y concentraciones molales mediante las ecuaciones 4.4, 4.7, 4.8, 4.10, 4.12, 4.15, 4.21-4.37. Después se vuelve a calcular la fuerza iónica, ahora con los iones libres y complejos y se determinan de nuevo las actividades, repitiéndose este proceso en forma iterativa hasta que la diferencia entre las raíces cuadradas antes y después de la siguiente iteración sea despreciable. Finalmente se calculan los índices de saturación de cada mineral.

Variación de la constante de equilibrio de los carbonatos con la temperatura

Para el cálculo de la constante de equilibrio K_c de los carbonatos a la temperatura del agua se puede utilizar la expresión de Vant Hoff:

$$\frac{d\ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \qquad (3.15)$$

Donde, $\Delta H°$ es la entalpía de reacción; R es la constante de los gases ideales; y T es la temperatura.

En la tabla 4.1 se presentan las constantes de equilibrio para el sistema de disolución de los minerales carbonatados, el yeso y la halita. Del análisis de la misma se infiere que las ecuaciones correspondientes a la disociación del H_2CO_3 en HCO_3^{-} (4.5), del HCO_3^{-} en CO_3^{2-} (4.6) y de la disolución del yeso en agua (3.39) son más solubles a altas temperaturas, mientras que las de disociación del CO_2 en agua (4.3) y las de disolución de los minerales de calcita (3.35), dolomita (3.37) y halita (3.34) son favorables a bajas temperaturas.

Tabla 4.1 Variación de las constantes de equilibrio de los sistemas del carbonato, sulfato y cloruro con la temperatura (Pourbaix, 1963).

Constante de equilibrio	**Temperatura (°C)**									
pk_i	**0**	**5**	**10**	**15**	**20**	**25**	**30**	**50**	**70**	**90**
pk_b	1,12	1,19	1,21	1,34	1,41	1,47	1,52	1,72	1,85	1,92
pk_1	6,58	6,52	6,46	6,42	6,38	6,35	6,33	6,29	6,32	6,28
pk_2	10,63	10,56	10,49	10,43	10,38	10,33	10,29	10,17	10,15	10,14
pk_c	8,38	8,39	8,41	8,42	8,45	8,49	8,57	8,66	8,85	9,36
pk_{arg}	8,22	8,24	8,26	8,28	8,31	8,34	8,37	8,54	8,73	9,02
pk_d	16,56	16,71	16,75	16,89	17,00	17,90				
pk_y	4,65					4,61				
pk_h	-1,52					-1,58				
$pkCaCO_3$						1,40				
$pkMgHCO_3^+$						0,95				
$pkCaCO_3^{\circ}$						3,1				
$pkMgCO_3^{\circ}$						3,4				
$pkCaSO_4^{\circ}$						2,31				
$pkMgSO_4^{\circ}$						2,5				
$pkNaSO_4^-$						0,96				
$pkKSO_4^-$						1,27				
$pkHSO_4^-$						-0,25				
$pkNaCO_3^-$						2,00				
$pkNaHCO_3$						0,72				

En la figura 4.2 se ilustra la variación de la solubilidad del yeso y la calcita con la temperatura. Este comportamiento demuestra la complejidad de los procesos kársticos en condiciones naturales. En muchas regiones kársticas desarrolladas en yeso, las aguas adquieren una concentración de CaSO4 superior a 2 000 mg/L. En los terrenos kársticos carbonatado, por lo general, la concentración de CaCO3 mayores de 350 mg/L se debe a la influencia de sulfatos o cloruros.

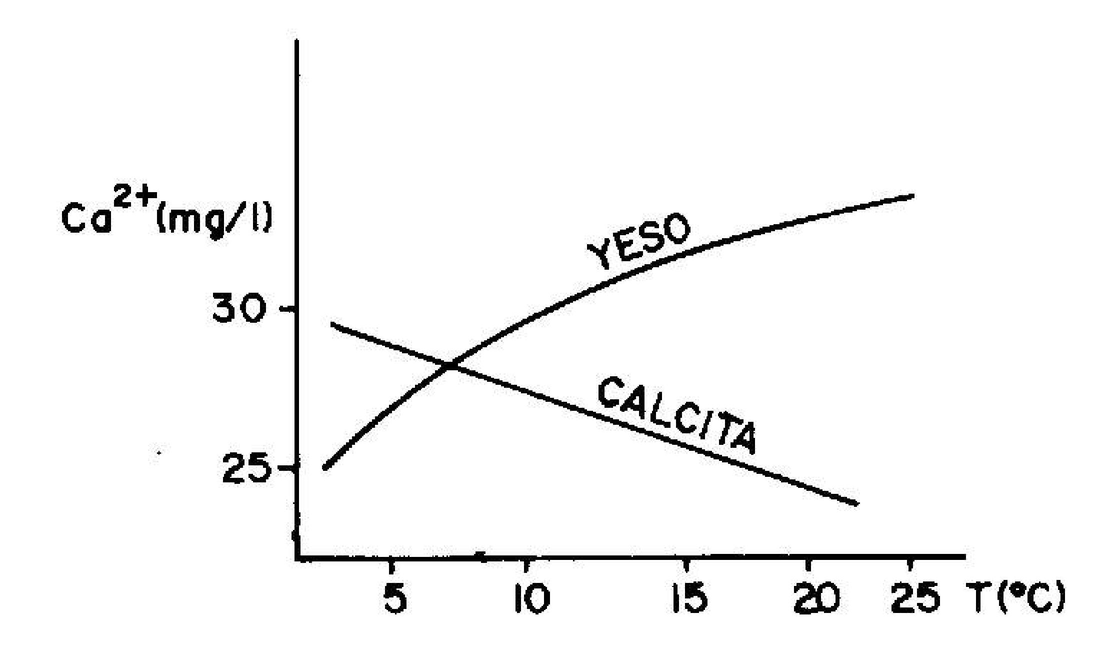


Figura 4.2. Solubilidad de la calcita y el yeso en agua entre 2 y 25 °C y 1 bar (1 atm) de presión.

Medición de la agresividad de las aguas kársticas

Johnston y Williamson (1916) desarrollaron un trabajo teórico bastante completo sobre el sistema CO_2-H_2O-$CaCO_3$, así como crearon las bases para la interpretación de los procesos de la disolución de los carbonatos. A principios de la década del treinta, Tillman (1932) determinó la saturación límite de una solución de $CaCO_3$, en relación con el contenido de dióxido de carbono (CO_2), el pH y la temperatura. Como resultado de este trabajo se creó un diagrama de estabilidad de los compuestos del carbono posteriormente popularizado por Trombe (1952), quien lo utilizó para medir la agresividad de las aguas kársticas.

Los experimentos de Tillman se basan en la relación que existe entre dureza ($CaCO_3$), CO_2 y pH. Sin embargo, en condiciones naturales estas relaciones no resultan muy satisfactorias, como se demuestra en los resultados efectuados en el período 1969-1970 en los Tatras Occidentales por Pulina (1974). Otros investigadores como Laptiew, Miller, Sztieriny y Florove, Trombe, Wlasova y colaboradores, Swysen (entre 1939 y 1971, en Pulina, 1974); así como Roques

(1962 a, b; 1964), realizaron experimentos, en laboratorio, sobre la disolución de los carbonatos, similares a los efectuados por Tillman, donde se tomó en cuenta, además de las relaciones del $CaCO_3$ con el CO_2 y la temperatura, los diferentes tipos petrográficos, así como los aspectos relacionados con la cinética del proceso de disolución.

Los estudios teóricos y experimentales mencionados en el párrafo anterior no llegaron a resolver los problemas, que ocurren en la naturaleza con relación a la disolución de los carbonatos. Los experimentos se efectuaron en condiciones de sistema cerrado, que son menos típicos en condiciones naturales. A pesar de que estos trabajos permitieron obtener el límite teórico de saturación de CO_2 para diferentes temperaturas, no ofrecieron la posibilidad de medir la velocidad de estos procesos. En trabajos posteriores se han abordado estos aspectos (Roques, 1969 a, b; 1973; Roques y Ek, 1973).

Un método de medición de la agresividad del agua se basa en la denominada agresividad potencial, la cual consiste en determinar la posibilidad que tiene un agua en un momento dado, para disolver una cierta cantidad de carbonato.

Para la determinación cuantitativa de la agresividad potencial de las aguas kársticas, se ha utilizado tradicionalmente el denominado diagrama de Tillman-Trombe o la versión modificada por Roques (1972).

Para la determinación cuantitativa de la agresividad en condiciones de sistema cerrado, se ha empleado el diagrama de Tillman-Trombe modificado por Schmit. Este método gráfico se utilizó para clasificar la región de Piryny, en Bulgaria (Markowicz, Popov y Pulina, 1972). También se midió la agresividad potencial según establece el método de Hayers (Markowicz y Pulina, 1979). En el mismo, cierta cantidad de mármol o roca carbonatada de la región objeto de estudio es dejada en contacto con las aguas de los arroyos de esa zona, dentro de recipientes (en los mismos sitios de estudio) a la temperatura de esas aguas. Al cabo de cierto tiempo se mide la cantidad de $CaCO_3$ disuelto. El proceso de disolución en sistema abierto o intermedio entre sistema abierto y cerrado respecto al CO_2 , tal como ocurre en la naturaleza es menos conocido, por la variabilidad de los elementos químico-físicos que intervienen en el camino que sigue un agua kárstica durante su trayectoria.

Las observaciones realizadas por Pulina en Siberia y los experimentos llevados a cabo en la Universidad de Irkucku (Pulina, 1971), basados en mediciones de la cantidad de $CaCO_3$ disuelto por las aguas en su infiltración vertical, pusieron de manifiesto que esta magnitud era prácticamente perpendicular a la curva de saturación en el diagrama de Tillman-Trombe. Resultados similares fueron encontrados en los Sudetes, Tatras y Vercour (Pulina, 1971).

Sobre la base de este comportamiento, observado en un gran número de mediciones en diferentes regiones, se propuso el desarrollo de experimentos de laboratorio en condiciones de sistema abierto. Roques (1964) y Markowicz (1968) realizaron los cálculos teóricos en estas condiciones y posteriormente Muxart (1969; 1972) trabajó en las condiciones experimentales, proponiendo un nuevo método gráfico para determinar la agresividad del agua. El mismo se basa en relaciones de tipo lineal,

mediante papel semilogarítmico entre el pH y el $CaCO_3$ y mediante papel doble logarítmico entre CO_2 y el $CaCO_3$ (ver figuras 4.5 y 4.6). A pesar de las ventajas que presenta este método, los resultados obtenidos no reflejan con toda precisión el proceso de disolución de los carbonatos.

Otra vía alternativa para evaluar la capacidad de disolución de los carbonatos por las aguas naturales, ha sido el empleo de los denominados índices de saturación. Roques (1972) propuso:

$$\Delta pH = pH_m - pH_e \qquad (4.38)$$

Donde :

ΔpH: Diferencia entre el pH medido en el agua (pH_m) y el pH en el equilibrio (pH_e).

Al aplicar el sistema de equilibrio de los carbonatos, Roques llegó a la expresión:

$$\Delta pH = pHm - \log K_c + \log K_2 + \log(Ca^{2+}) + \log(HCO_3^{-}) + \log\frac{(1-K_5)}{(SO_4^{2-})} \qquad (4.39)$$

Donde:

K_c, K_1 y K_5: Constantes de equilibrio.

C: Magnitud que expresa la influencia de los pares iónicos $MgHCO3^{+}$, $MgCO3^{0}$, $CaHCO3^{+}$ y $CaCO3^{0}$. Roques encontró que:

$$C = 0.051\,526\,(M\,Mg^{2+})^{0,505\,662} \qquad (4.40)$$

Si pH > 0, $pH_m > pH_e$, la solución se encuentra saturada. Si pH < 0, $pH_m < pH_e$ la solución se encuentra insaturada, tendiendo a disolver más carbonato.
La magnitud ΔpH tiene la misma significación que los índices de saturación definidos por Back y colaboradores (1966), los cuales se suelen expresar mediante la expresión:

$$SI = \log\frac{K_{IAP}}{K_{eq}} \qquad (4.41)$$

Donde, K_{IAP} es el producto de actividad iónica; K_{eq} es la constante termodinámica de equilibrio del mineral. Por lo general se utiliza más el logaritmo de este índice (Back et al, 1966), denominado relación de saturación.

Para el caso de la calcita, la dolomita y el yeso, estos índices pueden expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$RSC = \log\frac{aCa^{2+}aCO_3^{2-}}{K_c} \qquad (4.42)$$

$$RSD = \log \frac{aCa^{2+} aMg^{2+} a^2 CO_3{}^{2-}}{K_d} \qquad (4.43)$$

$$RSY = \log \frac{aCa^{2+} aSO_4{}^{2-}}{K_y} \qquad (4.44)$$

Donde:
RSC: Relación de saturación de la calcita.
RSD: Relación de saturación de la dolomita.
RSY: Relación de saturación del yeso.
K_d y K_y Constantes del producto de solubilidad de la dolomita y el yeso respectivamente.

Con el objetivo de facilitar los cálculos, los índices de Back, así como las incógnitas del sistema de equilibrios químicos se han resuelto mediante la implementación de métodos de computación (Jacobson y Langmuir, 1975; Kempe, 1975; Fagundo y Valdés, 1975; Wigley, 1977; Fagundo et al, 1986; Alvarez et al, 1993). Los resultados de este tratamiento se han expresado gráficamente en función de la dureza y de la conductividad eléctrica (Fagundo, 1982), tal como se ilustra en la figura 4.3.

Se ha demostrado (Rodríguez, Fagundo y Spassov, 1991) que existe buena correlación matemática y no son apreciables las diferencias entre los índices RSC y ΔpH. A partir de las ecuaciones teóricas del sistema de equilibrios de los carbonatos, fueron deducidas expresiones numéricas de pH y log pCO_2 en función de la conductividad eléctrica de las aguas kársticas (Fagundo, 1982), las cuales permiten controlar el contenido de CO_2 disuelto y el valor del pH mediante mediciones con conductímetros de campo (Figuras 4.4 y 4.5).

La mayoría de los especialistas de los países occidentales han utilizado el método de Back para medir la capacidad de las aguas para disolver los carbonatos. Según Ford (1985), en Estados Unidos y Canadá los investigadores han hecho sus cálculos sobre la base del algoritmo elaborado por Wigley (1977).

Ford ha destacado que los métodos gráficos son desconocidos o no empleados por los científicos de los países occidentales, a pesar de las ventajas que ofrecen los mismos para evaluar en forma rápida la cantidad de $CaCO_3$ que se disuelve o deposita a lo largo de la trayectoria de una corriente kárstica, así como para estimar la evolución del pH de las aguas. Esta ventaja sobre los métodos basados en los índices de saturación de Back, también se ha resaltado por Bakalowicz (1979).

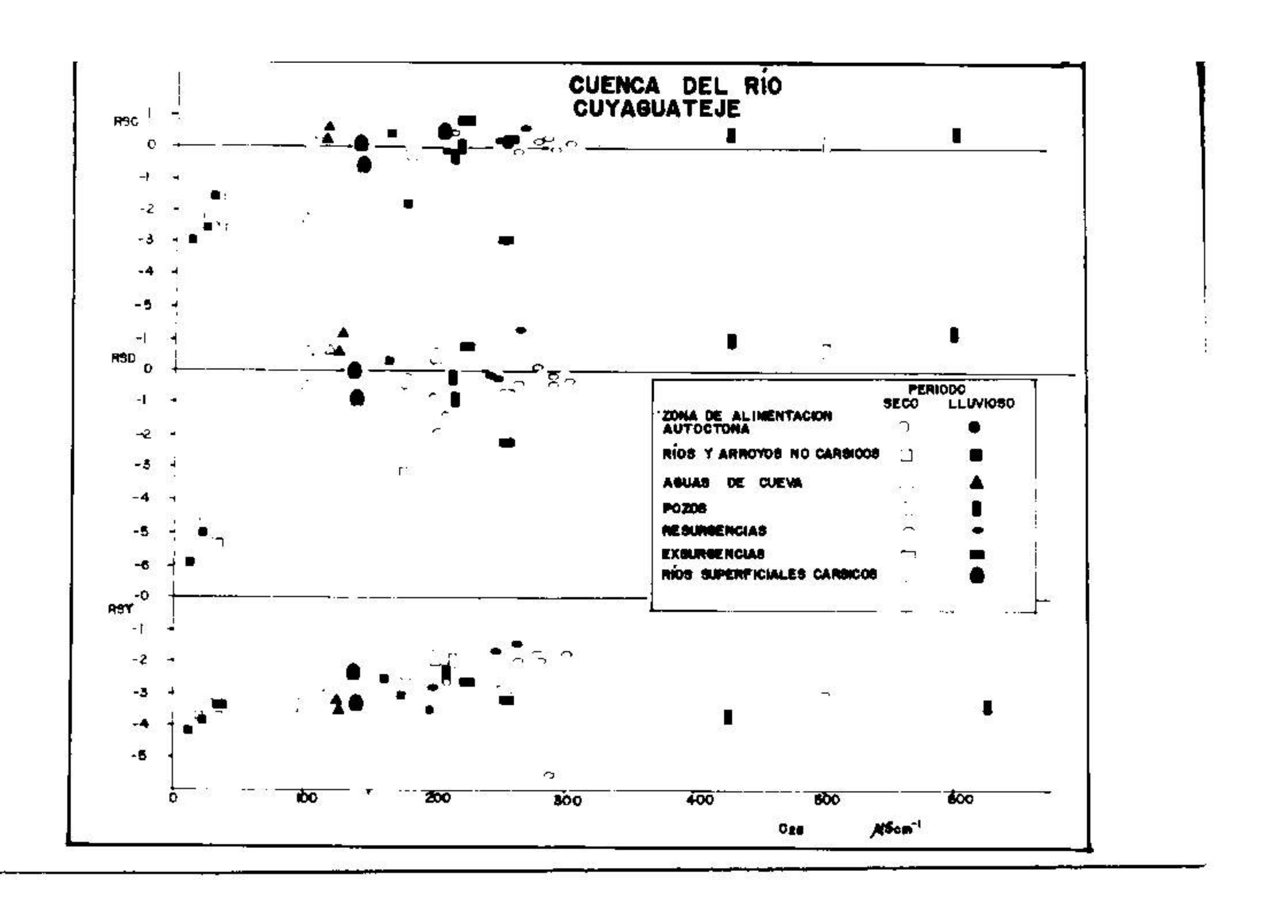


Figura 4.3. Representación de los índices de saturación de las aguas (RSC, RSD y RSY) en función de la conductividad eléctrica: cuenca del río Cuyaguateje (Pinar del Río).

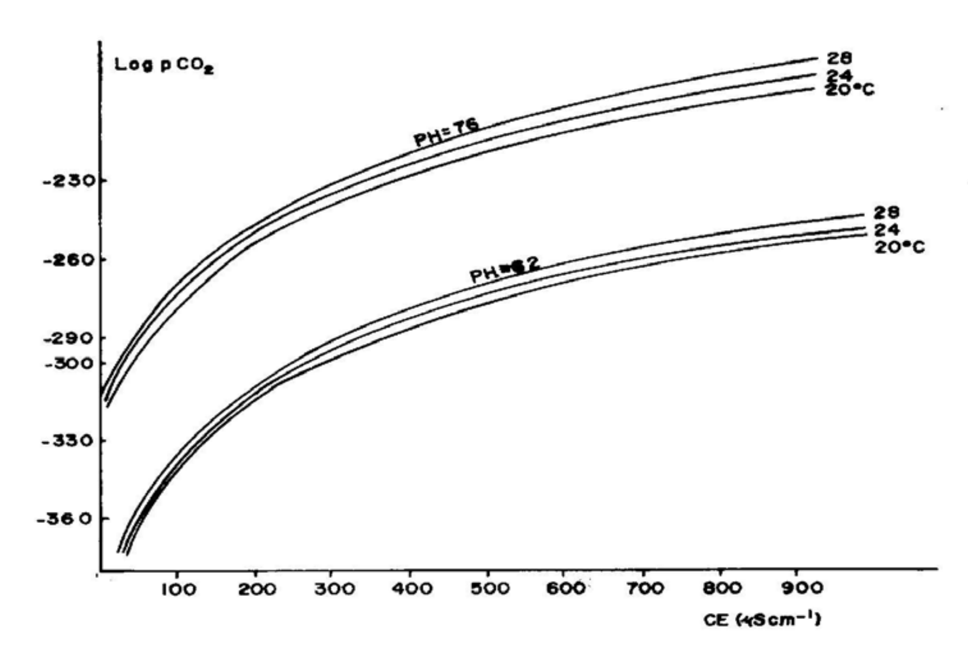


Figura 4.4. Diagrama de pH en función de la conductividad eléctrica.

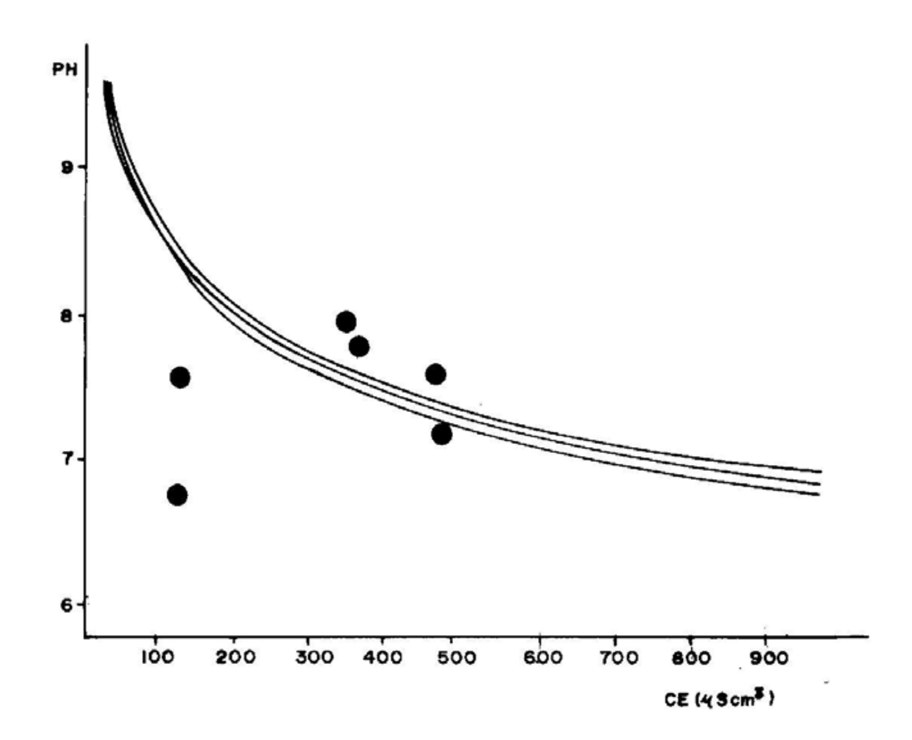


Figura 4.5. Diagrama de pCO_2 en función de la conductividad eléctrica.

Determinación del tipo de flujo a partir del estado de equilibrio de las aguas con respecto a los minerales constitutivos del acuífero

Uno de los problemas que se le presenta al hidrogeólogo es poder discernir el tipo de flujo (local, intermedio o regional) que drena un sistema kárstico, ya que se presentan en el terreno numerosos aguas procedentes de manantiales y pozos de diferente naturaleza, y esa definición permite la toma adecuada de medidas de protección de las fuentes. En las figuras 4.6-4.9 se muestran varios ejemplos de flujos que discurren a través de diferentes litologías en la Sierra del Rosario. El la figura 4.6 se observa el de las aguas muestreadas en diferentes manantiales con respecto al equilibrio de la calcita y la dolomita que drenan sedimentos constituidos por esquistos, areniscas y carbonatos de la Fm. Manacas (Fagundo et al, 2003). En general las aguas correspondientes a flujos locales se encuentran subsaturadas todo el año con respecto a ambos minerales, mientras que en los flujos intermedios, existe una fluctuación estacional, con prevalencia a la saturación o sobresaturación.

En la figura 4.7 se ilustra el comportamiento de aguas que drenan el macizo carbonatado del Pan de Guajaibón (aguas de cueva, manantiales y surgencias kársticas), correspondientes a flujos locales e intermedios. En general, se aprecia como tendencia que las aguas de cueva (flujos locales) tienden a alcanzar el equilibrio con respecto a la calcita y la dolomita con baja mineralización; las aguas de los manantiales que emergen en el valle elevado situado entre los macizos del Pan de Guajaibón y Chiquita (flujos locales) se encuentran insaturadas, saturadas o sobresaturadas en dependencia del régimen de lluvia (más tiempo saturadas a la calcita que a la dolomita debido a la mayor disponibilidad del primer mineral en el terreno). Las aguas correspondientes a flujos intermedios (surgencias kársticas) poseen un comportamiento similar al de las aguas de los manantiales (flujos locales), lo cual se debe a la solubilidad de los carbonatos y la suficiente disponibilidad de CO_2 en la zona del suelo, lo cual permite que se alcance el equilibrio a la calcita en el tiempo que media entre la caída de las lluvias y la emisión del agua tanto por los manantiales como por las surgencias kársticas (Fagundo et al, 2003).

En la figura 4.8 se muestra el comportamiento con respecto al equilibrio de la calcita y la dolomita de los flujos locales que drenan las calizas de la Fm. Artemisa en la Sierra del Rosario, y en la figura 4.9, el comportamiento de los flujos regionales que drenan este mismo tipo de sedimento a mayor profundidad. Mientras que los flujos locales (Fig. 4.8) muestran una fluctuación estacional, encontrándose ocasionalmente saturadas o insaturadas con respecto a ambos minerales (con tendencia a la mayor saturación en calcita que en dolomita debido a la mayor disponibilidad del primer mineral en el terreno), los flujos regionales (Fig. 4.9) tienden a encontrarse en el equilibrio o sobresaturadas tanto a la calcita como a la dolomita, lo cual es coherente con la el mayor tiempo y profundidad del recorrido subterráneo de estas aguas donde la influencia del ciclo hidrológico es despreciable (Fagundo et al, 2003).

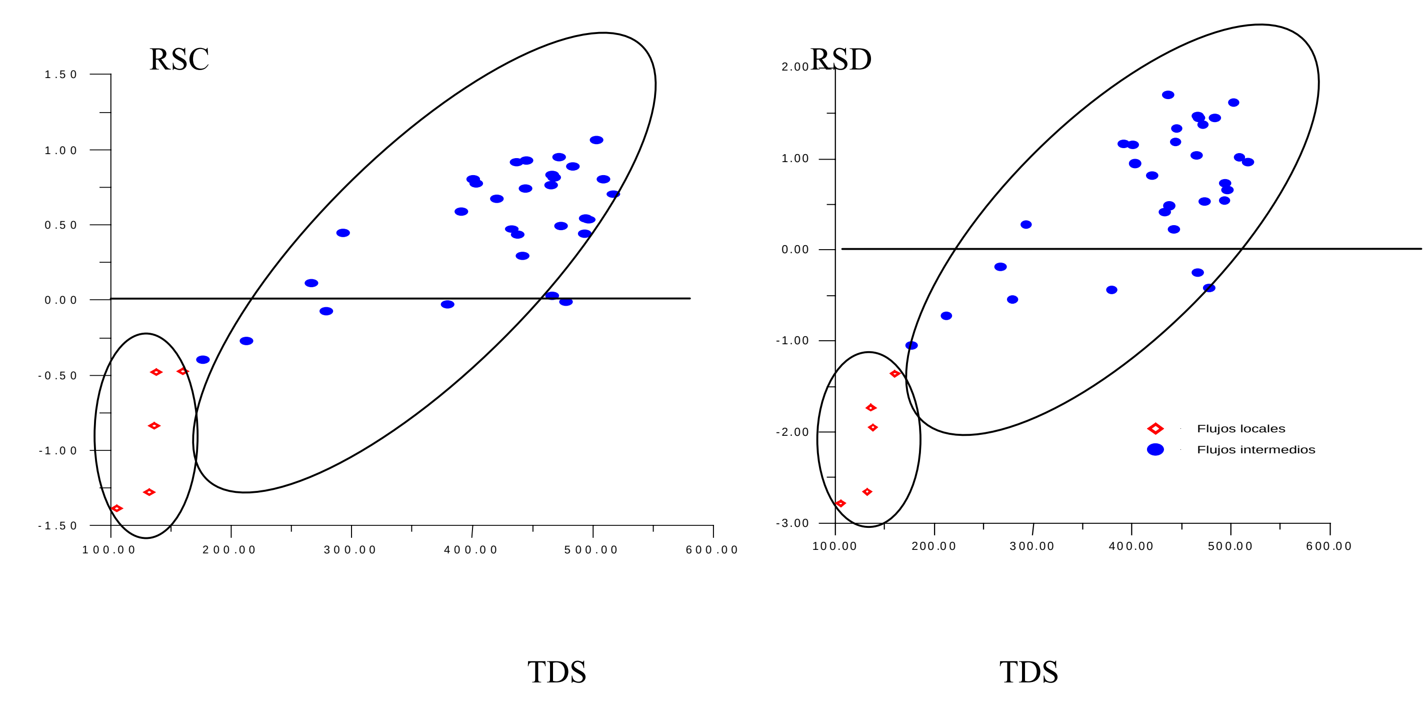
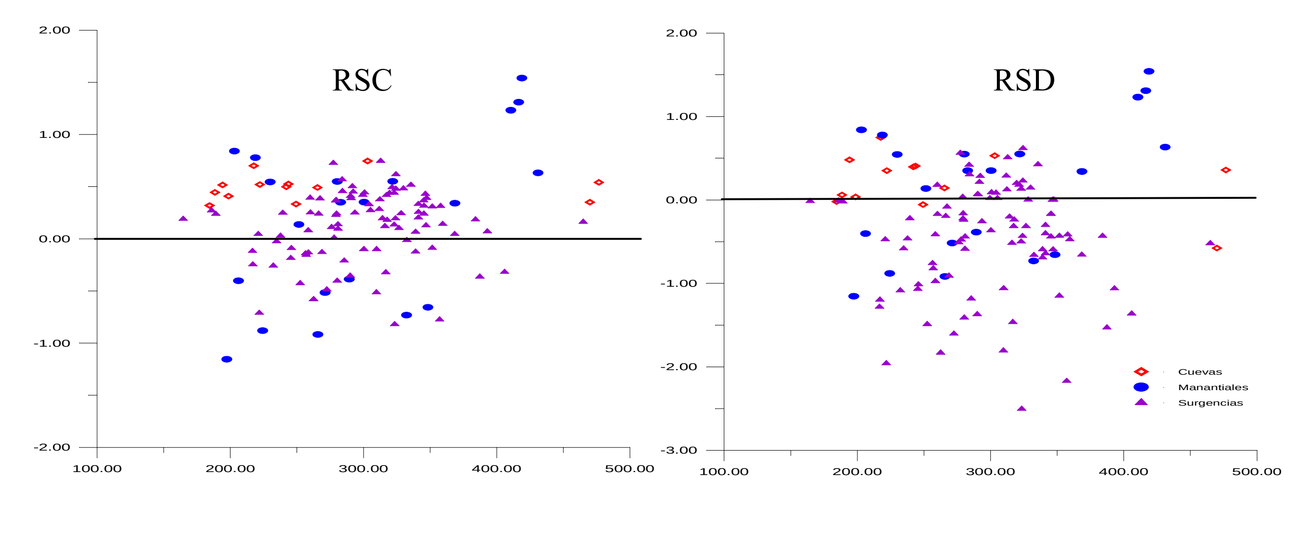


Figura 4.6. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos locales e intermedios que drenan esquistos y areniscas de la Fm. Manacas.



TDS TDS

Figura 4.7. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos locales e intermedios que drenan calizas de la formación Guajaibón.

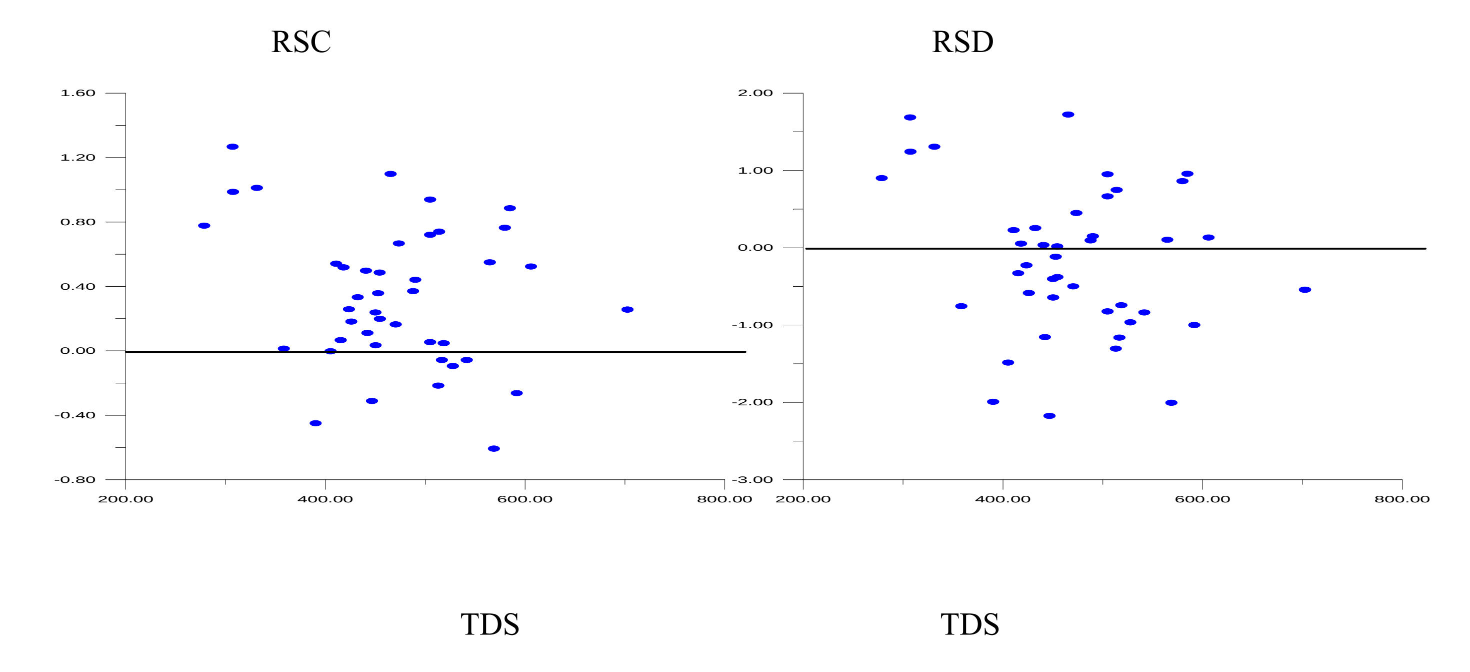


Figura 4.8. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos locales que drenan calizas de la Fm. Artemisa.

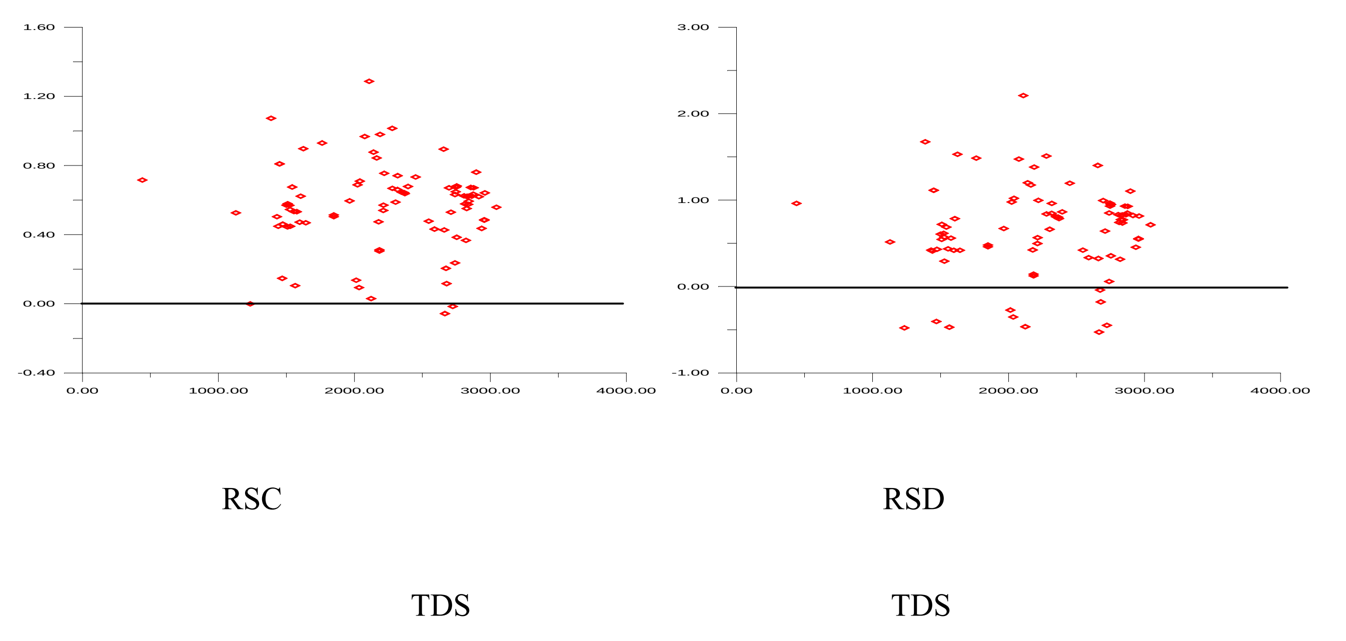


Figura 4.9. Valores de RSC y RSD en función del TDS. Flujos intermedios y regionales que drenan calizas de la Fm. Artemisa e interactúan con otras litologías.

En Europa la mayoría de los karstólogos prefieren emplear los métodos gráficos, aunque también se han empleado los métodos computarizados, los cuales calculan los índices de saturación de la calcita, la dolomita, el yeso, así como de otros minerales.

Con relación a los distintos métodos propuestos para medir el grado de agresividad de un agua, así como a algunos aspectos relacionados con la misma, se puede señalar lo siguiente:

1. A pesar de las facilidades que ofrecen los métodos actuales basados en índices calculados por computación, los mismos sólo reportan cifras abstractas que tienen valor relativo, pero que no reflejan la cantidad exacta de $CaCO_3$ disuelto o precipitado, ni el proceso a lo largo de la trayectoria del agua.

2. El cálculo de la agresividad en los restantes tres métodos se basan en el diagrama de Tillman-Trombe modificado. De los trabajos efectuados en los laboratorios para simular el proceso de disolución de los carbonatos, los llevados a cabo por Muxart se acercan más a las condiciones en que estos ocurren en la naturaleza. Estos trabajos han hecho posible una corrección más precisa de los diagramas de saturación.

3. Los resultados obtenidos empíricamente, mediante un número elevado de mediciones en diferentes regiones de clima templado, demuestran que las aguas en su camino de evolución, tienden a seguir una dirección perpendicular a las curvas de saturación.

4. La determinación cualitativa de la agresividad no ofrece dificultades apreciables, tanto mediante los métodos gráficos como los computarizados.

5. Las mayores diferencias entre los distintos métodos se obtienen en aguas muy agresivas (con poca mineralización y bajo pH) y las mínimas se obtienen en aguas altamente mineralizadas.

6. Para que la determinación de la agresividad de un agua kárstica refleje el verdadero camino seguido por ésta en su evolución, es necesario que los análisis químicos se realicen en el campo y las muestras se tomen secuencialmente, primero en el momento en que el agua hace contacto con el macizo carbonatado, si es posible en el interior de los macizos y por último en las emergencias. Si el estudio se hace a lo largo de un perfil vertical, las muestras se deberán tomar a diferentes niveles. Los estudios llevados a cabo en el laboratorio, tendientes a simular estos procesos naturales, son muy difíciles a causa de la complejidad de los mismos.

7. La evolución química que sufre un agua kárstica ha sido poco estudiada en los países tropicales mediante los métodos gráficos de Tillman-Trombe o sus análogos modificados, comúnmente empleados en Europa. La principal dificultad que presenta la medición de la agresividad de las aguas kársticas tropicales, es la rapidez con que el agua evoluciona hacia la saturación.

Cuando las aguas son tomadas en las emergencias kársticas en esta región, por lo general, se encuentran saturadas o sobresaturadas. La materia orgánica, los procesos microbiológicos, así como el efecto de mezcla de agua, desempeñan en esta región un importante papel.

Sistemas abierto y cerrado respecto al CO_2

Si en el proceso de disolución de los minerales carbonatados por las aguas naturales existe un suministro abundante de CO_2, que puede considerarse constante durante la reacción, éste procede rápidamente hasta la saturación. En este caso la reacción tiene lugar en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2 (Figura 4.10a). Si por el contrario, la disolución de los carbonatos por las aguas naturales se produce en virtud del suministro inicial de CO_2, que luego no se repone en el transcurso de la reacción, ésta se produce en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2.

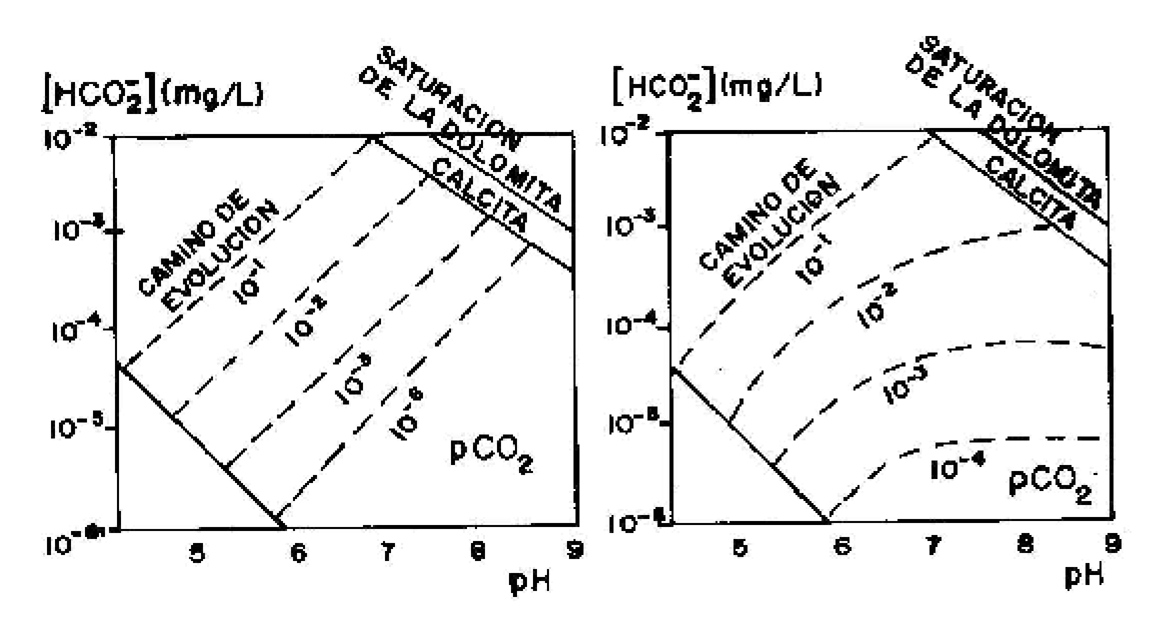


Figura 4.10 Disolución de la calcita: a) en condiciones de sistema abierto respecto al CO2; b) en condiciones de sistemas cerrado con respecto al CO2 (Freeze y Cherry, 1980)

En el laboratorio la condición de disolución en sistema abierto se consigue aplicando al reactor una presión de CO_2 constante con la ayuda de un manómetro. También, dejando el reactor abierto en contacto con la pCO_2 de la atmósfera.

En los experimentos de laboratorio la condición de disolución en sistema cerrado se logra inyectando una cantidad de gas al reactor, donde se efectúa el experimento y luego se cierra el reactor, aislándolo del CO_2 atmosférico. También esto se logra, al poner la atmósfera del reactor en contacto con otro gas como nitrógeno. En estas circunstancias, la cantidad de carbonatos disueltos al alcanzar el equilibrio es menor, mientras el pH se eleva más que en las condiciones de sistema abierto (Figura 4.10b).

En la naturaleza tienden a primar, por lo general, las condiciones de disolución de los carbonatos en sistema abierto o más bien de tipo intermedio entre sistema abierto y cerrado. Las características del proceso natural difieren significativamente del simulado en el laboratorio, lo cual se debe a que en el medio natural existe una gran

variabilidad en el contenido de CO_2, como resultado del aporte en forma irregular de diferentes fuentes y su evolución en el karst.

Como ejemplos de disolución de carbonatos en la naturaleza, los cuales tienden a semejar las condiciones de sistema abierto se pueden citar:

1. Cuando el agua procedente de las precipitaciones se infiltra lentamente en un suelo kárstico con buen drenaje y abundantes oquedades aireadas, adquiere una elevada pCO_2 y la difusión del gas en el agua se produce como si el suministro del mismo fuera constante. Si en esas condiciones el agua interactúa con rocas carbonatadas subyacentes, evoluciona adquiriendo un elevado contenido de Ca^{2+}, Mg^{2+} y HCO_3^-. En esas condiciones el pH se va incrementando a medida que avanza la disolución de los carbonatos hasta alcanzar un valor cercano a 8.

2. La disolución en lagos, presas y estanques, donde el CO_2 se toma directamente de la atmósfera y se utiliza por las aguas para disolver las paredes rocosas.

Como ejemplos de disolución de carbonatos en la naturaleza, los cuales tienden a producirse en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2 se pueden considerar los siguientes:

1. La disolución de las calizas en la zona freática profunda (zona de circulación y saturación profunda del karst). A esta región pueden llegar las aguas kársticas, conteniendo aún una elevada pCO_2. En esas condiciones, las aguas continúan disolviendo los carbonatos sin el aporte de nuevos suministros de gas.

2. Cuando un agua procedente de las precipitaciones se pone en contacto con una determinada pCO_2 en la zona del suelo, luego se infiltra a través de una cobertura no kárstica (por ejemplo: depósitos de tipo fluvial o fluvioglaciar) y, por último alcanza las secuencias carbonatadas. El agua en esas condiciones disuelve la roca, consumiendo el CO_2 que originalmente adquirió en la zona del suelo, sin recibir apenas aportes nuevos de este gas.

3. Cuando un agua superficial procedente de una región no kárstica intercepta un macizo carbonatado. En su recorrido hipogeo disuelve los carbonatos a expensas de la pCO_2 inicial de la fuente epigea. En la práctica sin embargo, esto ocurre en condiciones intermedias entre sistemas abierto y cerrado, porque en el curso transfluente la corriente también recibe aportes autóctonos no despreciables, con otro contenido de CO_2.

Efecto de ion común

Cuando un agua natural pasa por un terreno donde existen minerales con iones comunes a los que ésta lleva disuelto en su seno, disminuye su capacidad para disolver esos minerales; por ejemplo: si un agua natural se encuentra saturada en calcita y en su movimiento pasa por un terreno rico en yeso.

De acuerdo con el principio de Lechatelier, los iones Ca^{2+} adicionales procedentes del equilibrio de la disolución del yeso, tenderán a llevar la primera reacción química (ecuación 3.39) hacia la izquierda, depositándose $CaCO_3$. En términos de molalidades y coeficientes de actividades, la constante de equilibrio toma el valor siguiente:

$$K_c = \gamma_{Ca^{2+}} \gamma_{CO_3^{2-}} [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \qquad (4.45)$$

La disolución del yeso da lugar a que el producto de las actividades γCa γCO_3 decrezca, pero por la contribución de Ca^{2+} procedente del yeso, el producto de las concentraciones $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ se incrementa. Por tanto, para que la solución se mantenga en equilibrio con respecto a la calcita, debe producirse la precipitación de $CaCO_3$.

La adición de 100 mg/L de Ca^{2+} procedente del yeso a 10 °C, reduce el contenido de $CaCO_3$ del agua kárstica desde 100 mg/L a 66 mg/L. En general, cuando la fuerza iónica del agua es menor de 0,1, la solubilidad en relación a la calcita y la dolomita se reduce considerablemente si la misma se pone en contacto con un afloramiento de yeso.

En concordancia con el principio químico-físico del efecto de ion común, Gerstenhauer y Pfeiffer (1966) demostraron, mediante experimentos de laboratorio, que un contenido pequeño de $MgCO_3$ en las calizas reducía significativamente la cantidad de $CaCO_3$ disuelto. Ellos encontraron que en 28 h se disolvían 17 ppm de calcita en ausencia de $MgCO_3$, 6 ppm en presencia de 2 % de este mineral y sólo 3 ppm cuando la calcita contenía 5 % de impureza.

Efecto salino o de fuerza iónica

Si se compara la solubilidad de los minerales en agua pura con la de un agua que contiene iones no comunes al proceso de disolución de ese mineral, se demuestra que la salinidad incrementa la solubilidad del mismo. Esto se debe a que, como consecuencia del incremento de la concentración, aumenta la fuerza iónica (μ), como se demuestra en la ecuación 3.14 y se produce una disminución del coeficiente de actividad, como se deduce de la ecuación 4.45 de Debye-Hückel. Este fenómeno se denomina efecto salino o de fuerza iónica.

En la figura 4.11 se ilustra este efecto para el caso de la disolución del yeso en aguas con diferente contenido de NaCl disuelto. A medida que aumenta la concentración de NaCl en la solución, aumenta la solubilidad del mineral, a causa de que disminuye el producto de los coeficientes de las actividades de los iones calcio y sulfato γCa^{2+} γSO_4^{2-} al incrementarse μ.

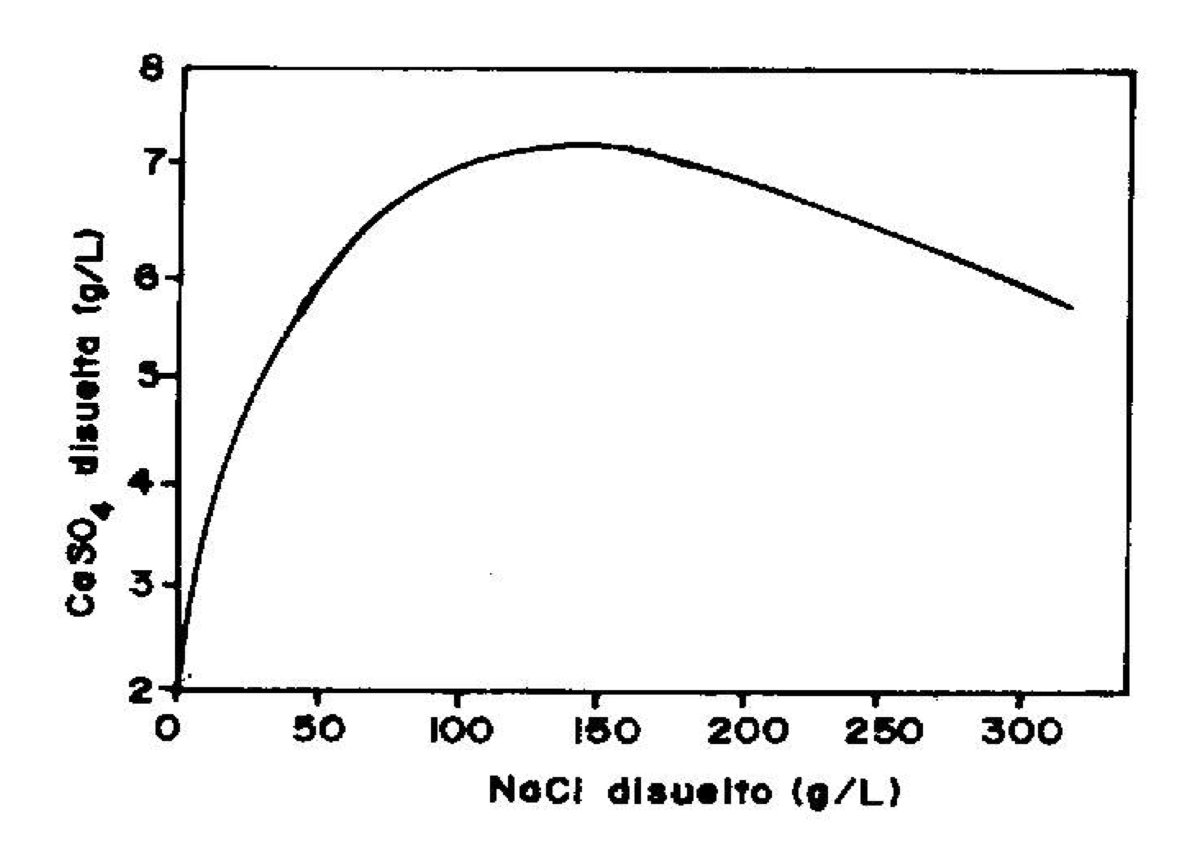


Figura 4.11 Incremento de la solubilidad del yeso por efecto salino o de fuerza iónica (Freeze y Cherry,1980)

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 5. Aproximación Cinética

Cinética y disolución de los minerales

En los capítulos 3 y 5 de este libro se abordaron los fundamentos termodinámicos del equilibrio químico y se ejemplifica su aplicación. En este acápite, se discuten los principios de la cinética química, y se muestra, mediante experimentos realizados en el laboratorio y en el campo, el proceso de adquisición de la composición química de las aguas como resultado de su interacción a través del tiempo con el medio acuífero, así como la aplicación de estos principios en el control automatizado de la calidad del agua.

El modo en que las aguas naturales adquieren su composición al cabo del tiempo en su trayectoria subterránea, tiene su fundamento en la cinética química. En los aspectos tratados en el primer trabajo de esta serie con relación al sistema de equilibrios de los carbonatos, no se ha considerado el papel del factor tiempo en el proceso de disolución de los minerales. Sin embargo, el tiempo de reacción junto a la temperatura y el contenido de CO_2, son los tres principales elementos que determinan el proceso a través de las distintas fases presentes: gas, líquido y sólido. En las condiciones naturales, en un momento dado, el contenido de CO_2 libre y de CO_2 combinado es el resultado de la acción del tiempo, así como de las condiciones geológicas anteriores.

Para ilustrar el proceso mediante el cual el agua adquiere su composición es conveniente realizar experimentos cinéticos en el laboratorio, utilizando minerales solubles tales como halita, yeso o carbonatos (calcita o dolomita). En el caso de los carbonatos la disolución, en presencia de CO_2 tiene lugar en pocos minutos, no siendo así en el caso de minerales del tipo aluminosilicato, donde en condiciones normales, las reacciones alcanzan el equilibrio al cabo de semanas y años.

Los primeros trabajos realizados en los laboratorios, con el objetivo de estudiar la cinética de los procesos de disolución de los carbonatos se hicieron en condiciones "ideales", sin considerar la influencia de los elementos externos relacionados con el sistema de equilibrio de los carbonatos. Los resultados más relevantes de estos estudios han sido presentados por Bögli (1960) y Roques (1969).

El fundamento del trabajo de Bögli es de tipo teórico, en él se plantean cuatro fases de disolución. El trabajo de Roques es más complejo, éste realizó los experimentos en el laboratorio, lo fundamentó teóricamente y lo complementó mediante estudios en condiciones naturales. En el mismo se plantean tres cadenas de reacción, en la primera y tercera la cinética es de tipo heterogénea, puesto que intervienen fases gaseosa y líquida en la primera, así como líquida y sólida en la tercera. En la segunda cadena sólo interviene la fase líquida.

En la primera cadena se efectúa la difusión del CO_2 gaseoso en el agua; el tiempo en que se establecen los equilibrios es un poco más lento que en la segunda, puesto que se requieren varios minutos, mientras que en la segunda los equilibrios se

alcanzan prácticamente de manera instantánea. Este proceso se puede acelerar aumentando la presión del gas o la agitación del medio (Caro, 1965).

El proceso de disolución de los carbonatos por un agua que contiene un cierto contenido de CO_2 ha sido estudiado además, desde el punto de vista cinético, por diferentes autores (Weyl, 1958; Curl, 1965; Roques y Ek, 1973; Berner y Morse, 1975, Plummer y Wigley, 1978; Sjoberg et al, 1985; Rauch y White, 1977; Walling y Bjerle, 1989; Compton y Unwin, 1990; Dreybrodt y Buhmann, 1991). Asimismo, Dreybrodt (1992) propuso un modelo de desarrollo de los canales kársticos a partir de las fisuras primarias de las calizas; así como un sistema computarizado para simular el proceso de ensanchamiento de una fractura por un agua agresiva a la calcita.

Relación entre cinética y equilibrio químico

Si la composición química de las aguas subterráneas está gobernada por la interacción química de las mismas con los sólidos del acuífero, se consideran dos tipos de controles de dicha composición:

1) La composición química es controlada por las leyes de los equilibrios químicos.

2) La concentración química es controlada por las leyes de la cinética química.

La primera etapa de la interacción agua sólido, antes que se alcance el equilibrio, se debe estudiar desde el punto de vista cinético. Donde, cualitativamente las velocidades de reacción dependen de factores tales como: tamaño del grano, agitación, temperatura, flujo, distancia al equilibrio, etc., la cinética química permite ver el mecanismo a través del cual el sistema pasa de un estado a otro y el tiempo que demora esta transición.

Por otra parte el equilibrio, que usa como herramienta la termodinámica, muestra en qué dirección ocurre la reacción, pero sin decir el tiempo que demorará la misma, estudiando solamente los estados iniciales y finales sin interesarle el mecanismo por el cual pasa de un estado a otro.

Un gran número de fenómenos en los acuíferos se explica insuficientemente por las leyes del equilibrio químico. El equilibrio se puede estudiar desde el punto de vista cinético (con los principios cinéticos), siempre que se tome como el estado donde las velocidades de las reacciones de formación e inversa sean iguales No ocurre así con la cinética química, la cual no puede ser estudiada con los principios del equilibrio químico. De aquí que la cinética química se considere una ciencia más fundamental que la termodinámica.

Desafortunadamente la complejidad de la cinética química radica en que la teoría de esta ciencia es muy difícil de aplicar con exactitud. Como resultado se puede encontrar que la termodinámica dice con precisión la magnitud de la reacción, pero solamente la cinética química dirá, con cierta confianza, la velocidad de la misma.

Leyes de la cinética química

Se considera una reacción simple donde el compuesto A se transforma a B.

$$A \rightarrow B \quad (5.1)$$

Esta reacción puede ser seguida a través de la variación en el tiempo de la concentración del compuesto A. La velocidad de la reacción, se define como la variación del compuesto A con el tiempo.

$$v = -\frac{dC_A}{dt} \quad (5.2)$$

Las unidades de la velocidad dependen del tipo de reacción y pueden ser por ejemplo mol L^{-1} s^{-1}. Para aquella sustancia cuya concentración disminuye en el tiempo, la velocidad toma signo negativo, mientras que para el crecimiento de los productos es positiva.

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{dC_B}{dt} \quad (5.2)$$

La manera en que la velocidad de reacción varía con la concentración de una de las especies reaccionantes dada, se denomina orden de reacción respecto a dicha especie. Si por ejemplo,

$$v = k\, C_A^{\alpha}\ C_B^{\beta}\ C_D^{\delta} \quad (5.3)$$

$$n = \alpha + \beta + \delta \quad (5.4)$$

En este caso la reacción será de orden α con respecto a la especie A, de orden β con respecto a la especie B y de orden δ con respecto a la especie D, y el orden total de la reacción será n. El coeficiente *k* es la constante de velocidad, también conocida como velocidad específica y es igual a la velocidad de la reacción (v) cuando las concentraciones de todas las especies se igualan a la unidad.

Ya que la velocidad tiene como unidades fundamentales mol L^{-1} s^{-1}, las unidades dependen del orden total de la reacción. En general para una reacción sencilla de orden n, las unidades quedarían mol^{1-n} L^{n-1} s^{-1}.

- Para orden cero (n=0), la velocidad es independiente de la concentración de los reaccionantes y queda:

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k \quad (5.5)$$

- Para primer orden (n=1), la velocidad es directamente proporcional a la concentración de los reaccionantes.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \, (5.6) \quad \text{ó} \quad \log v = \log k + \log[A] \, (5.6a)$$

- Segundo orden (n=2), la velocidad es directamente proporcional al cuadrado de la concentración de los reaccionantes

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (5.7) \quad \text{ó} \quad \log v = \log k + 2\log[A] \, (5.7a)$$

Dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura.

La velocidad de las reacciones aumentan exponencialmente con la temperatura, como lo describe la ecuación de Arhenius.

$$k(T) = A_0 \, e^{-E_a/RT} \quad (5.8)$$

Donde:

A_0: factor pre-exponencial.
E_a: energía de activación (valores de E_a. entre 8 y 20 Kj/moles para procesos controlados por el transporte y E_a. entre 50 y 100 Kj/moles, para procesos controlados por reacción química).
R: constante de los gases.
T: temperatura en K.

Cinética de disolución de los minerales

Solamente en los años recientes es que se ha aplicado al estudio de las aguas subterráneas, la cinética de disolución de los minerales. Para ello se han realizado numerosos estudios tanto a nivel de laboratorio como en el campo (Curl, 1965; Weyl, 1958; Berne y Morse, 1975; Plummer, Wegly y Parkhurst, 1978; Sjöberg y Rickard 1985; Herman, et. al, 1986; Comton y Unwin, 1990; Fagundo et. al, 1992; González, 1997), llegándose a diferentes expresiones para representar la variación de las concentraciones de las especies disueltas con el tiempo.

Ejemplo:

$$\frac{d[C_i]}{dt} = \frac{A}{V} \frac{e_i}{V_m} \frac{dr}{dt} \quad (5.9)$$

donde:

C_i: concentración del ion i (mol/L).
V: volumen de la solución (L).
e_i: factor estequiométrico.
A: es el área de la superficie del cristal a un tiempo t (m^2).
r: es el radio del cristal (m).
V_m: es el volumen molar del cristal (m^3).

Esta relación muestra que la concentración del ion en solución varía proporcionalmente con la relación entre el área de la superficie y volumen de la solución. Esta es la característica más importante de las reacciones de disolución de los minerales.

Durante la disolución, la velocidad está influenciada por la cantidad de cristales presentes, su variación de forma durante el proceso y la composición de la solución. Para introducir estos parámetros en la ecuación de velocidad se puede formular como sigue (Christoffersen y Christoffersen, 1979).

$$v = \left| \frac{dn_{cr}}{dt} \right| = k\, m_0\, F(\frac{m}{m_0})\, g(C) \quad (5.10)$$

donde:

v: velocidad total de reacción.
k: constante de velocidad.
m_0: masa inicial del cristal cuando empieza el experimento.
m: masa del cristal a un tiempo t.
$F(m/m_0)$: término que representa la morfología del cristal, su tamaño y variación en la reacción.
g (C): representa la influencia de la composición de la solución en la velocidad.

Para la disolución ideal de esferas, las cuales no cambian geométricamente se puede derivar de la relación entre volumen y el área superficial que $F(m/m_0)=(m/m_0)^{2/3}$. Sin embargo $F(m/m_0)$ se hace una función compleja con el cambio de la geometría del cristal y el mecanismo de reacción. En muchos estudios se crean las condiciones experimentales tales, que sólo una cantidad insignificante de la masa inicial del mineral se disuelva, en ese caso el término $m_0F(m/m_0)$ es directamente proporcional al área superficial A y el efecto de la superficie se incluye en la constante de velocidad (*k*). Cuando el equilibrio se alcanza, ya sea desde una solución sobresaturada o subsaturada, el término g(C) se convierte en una función que refleja la distancia al equilibrio, quedando la ecuación (1.3.35) como:

$$v = \frac{k}{V}(c_{eq} - c) \quad (5.11)$$

donde:

v: velocidad total de reacción.
k: constante de velocidad.
c_{eq}: concentración en el equilibrio.
c: concentración a un tiempo t cualquiera.

Mecanismo de disolución

La disolución de un mineral está formada por una cadena de procesos que incluye:

1) El transporte de solutos desde el seno de la solución a la superficie.
2) La adsorción en la superficie del soluto.
3) La reacción química en la superficie.
4) La desorción de los productos de la reacción química en la superficie.
5) Finalmente, el transporte de los productos de la superficie al seno de la solución.

Estos procesos se producen simultáneamente pero algunos pueden ser más rápidos que otros. Así que la velocidad total de la reacción de disolución o cristalización dependerá de la velocidad del proceso más lento. De aquí la importancia que tiene la determinación del proceso limitante (Nielsen, 1965,1985).

Si el proceso de transporte de los iones hacia o desde la superficie es el limitante por ser el más lento, entonces el equilibrio se establece en la superficie del mineral

creándose un gradiente de concentración desde la superficie del mineral hasta el seno de la solución.

Cuando la reacción química en la superficie del mineral es más lenta que el transporte de los iones, ocurre que todo ion sacado del mineral será transportado rápidamente al seno de la solución, no apareciendo de esta forma el gradiente de concentración en la interfase. También pueden existir casos donde se establece un estado intermedio y ninguno de los dos procesos prevalece sobre el otro sino que ambos influyen notoriamente en la velocidad total de la reacción de disolución o cristalización.

La solubilidad de los minerales parece estar relacionada con el mecanismo de disolución de los mismos (Berner, 1978, 1980). La disolución de minerales escasamente solubles es generalmente controlada por los procesos en la superficie, mientras que la disolución de los minerales más solubles está controlada por procesos de transporte. De esta forma se puede predecir con bastante acierto el mecanismo de disolución de los diferentes minerales, pero hay que tener en consideración que muchas veces la presencia de sustancias inhibidoras y la composición de la solución pueden hacer que varié el mecanismo de disolución.

Estudios en el ámbito del laboratorio de los procesos de interacción agua-roca carbonatada

Las reacciones de disolución de los carbonatos son de gran importancia en el estudio de la química de las aguas naturales. En el entendimiento de la geoquímica de los sistemas kársticos no accesibles experimentalmente, juega un papel fundamental, la predicción de las velocidades de disolución, las que dependen del grado de conocimiento y entendimiento que se tenga de los procesos físico-químicos, regidos por las leyes de la cinética y la termodinámica, que caracterizan la disolución de la calcita (Appelo y Postma, 1993).

Metodología experimental

Con el objetivo de estudiar la cinética de disolución de las rocas carbonatadas a nivel de laboratorio y algunos de los diferentes procesos químicos que intervienen en la calidad de las aguas subterráneas como son la mezcla y el intercambio iónico, se realizaron experimentos en condiciones de sistema abierto y cerrados respecto al CO_2, en dos tipos de reactores:

1. Reactor tipo bacht de teflón, con una capacidad de tres litros y medios, cubierto con una tapa, también de teflón, con huecos para insertar el agitador, los electrodos y el tubo dispersor del gas y se realizan dos tipos de experimentos, los denominados del tipo REL (se sigue la reacción a través de toma de muestras para las determinaciones fIsico-químicas) y los denominados del tipo CINET (la reacción es seguida a través de las mediciones directas de los parámetros físico-químicos; Fagundo et al, 1996; Alvarez et al, 1996; González, 1997).
2. Reactor tipo embudo frita con capacidad de dos litros y porosidad No. 1. Por cuyos poros difunde el CO_2, lo que permite una mayor difusión del gas al sistema

y una mayor homogeneidad, que se produce por el burbujeo del gas en el agua. Experimentos de mezcla e intercambio iónico.

La roca utilizada en los experimentos fue una caliza, de la Formación Jaimanitas del Mioceno, tamizada (80 y 200 mesh) y caracterizada por difracción de rayos X dando como resultado un contenido de calcio del 70% y al carbonato de calcio como única fase presente. El CO_2 utilizado en todos los experimentos, es de un 99,99 % de pureza envasado en cilindro a una presión de 150 atm.

Las mediciones de los diferentes parámetros físico-químicos se realizaron a través de un pHmetro MPH-5B CNIC y un conductímetro ECCA-2 CNIC. La determinación de los cationes Na^+, K^+, Ca^{2+} y Mg^{2+}, se llevaron acabo por espectrofotometría de absorción atómica, con llama de aire-acetileno (espectrofotómetro de llamas de la PIE UNICAM), mientras que los iones HCO_3^-, CO_3^{2-} y SO_5^{2-} se determinaron por análisis químico, métodos volumétricos, siguiendo las recomendaciones del Standard Methods for the Examination of Wastewater (APHA; AWWA; WPCF; 1992; Krawczyk, 1992.

Estudios cinéticos de la disolución de los carbonatos

Los primeros modelos para la descripción de la disolución de la calcita en medio acuoso, se construyeron sobre la base de que la velocidad de reacción está controlada por el transporte (Curl, 1965; Weyl, 1958). Las interpretaciones más recientes parten de la base de que la reacción es controlada por la reacción en la superficie (Berne y Morse, 1975; Plummer, Wegly y Parkhurst, 1978).

Cuando la calcita reacciona con una solución de ácido carbónico, ocurren varios cambios simultáneamente. La concentración de calcio en solución aumenta, el pH aumenta y el índice de saturación se acerca al del equilibrio. Berner y Morse (1975) determinan la velocidad de disolución en función de la insaturación, dada en este caso por el $\Delta pH=-½SI_c$ (referir las ecuaciones). Como resultado obtienen que la velocidad de disolución de la calcita es en parte determinada por la pCO_2 y que depende grandemente del grado de saturación.

Con estos estudios se definen tres regiones fundamentales en el proceso de disolución de la calcita. En la región 1 la velocidad aumenta con el ΔpH, es decir con el aumento de la actividad del ion H^+. En la región 2 la velocidad es casi independiente del ΔpH, pero es parcialmente dependiente de la pCO_2. En la región 3 se ve como a medida que la solución se acerca a la saturación la velocidad decrece bruscamente y ya para un $\Delta pH=0.1$ la velocidad se hace tan pequeña que no es posible su medición con suficiente exactitud como para ser tenida en cuenta. Se plantea que ésta disminución brusca de la velocidad de reacción cuando el sistema se acerca al equilibrio se debe al efecto de la reacción inversa, en este caso la precipitación de carbonato de calcio.

En las investigaciones aquí presentadas se realizaron estudios experimentales con el objetivo de esclarecer los resultados obtenidos por las investigaciones previas.

Para ello se diseñó un experimento donde las mediciones de pH dentro del reactor y las determinaciones de las concentraciones del ion HCO_3^- permitieran calcular las

concentraciones de CO_2 (mg/L), mediante el uso de un programa de computación SIMUCIN (Alvarez y Fagundo, 1995). Por otra parte las cantidades de roca carbonatada que se añaden son lo suficientemente grandes como para que el área de las partículas se mantenga constante durante la reacción de disolución. De esta manera se garantiza que el efecto de la superficie se incluya en la constante de velocidad (*k*).

De esta forma, como se muestra en la figura 5.1a, se obtiene que la variación del pH con el tiempo se comporta como una imagen especular de la variación de la variación de las concentraciones de CO_2, es decir cuando la concentración de CO_2 disminuye, el pH aumenta.

Antes de añadir la roca carbonatada la solución se satura con CO_2 (se aplica durante 30 minutos una presión de CO_2 suficiente para lograr la saturación), por lo que la concentración de este gas en solución es máxima, aumentando de esta forma las concentraciones del ion H^+ lo que hace que el pH de la solución disminuye hasta valores menores de 5.

Inmediatamente que se añade la cantidad de roca a disolver, en los primeros 3 minutos de la reacción, el pH aumenta rápidamente (Fig. 5.1b) con una velocidad de 0.33 unidades de pH por minuto. Pudiéndose definir así la región 1 de reacción, donde la velocidad de la misma es controlada por la reacción en la superficie de los iones H^+. En esta región la solución es sumamente agresiva con un ΔC_{CO2} (ecuación de Tillman) medio de 331 meqv.

Pasado estos 3 minutos, el pH continúa su aumento pero ahora con una velocidad mucho menor igual a 0.01 unidades de pH por minuto (Fig. 5.1b). Esta región se puede definir como la región 2 de reacción (Berner y Morse, 1975), donde ocurre el ataque de la especie H_2CO_3 a la roca. Como sucede que la velocidad de conversión del $CO_{2(aq)}$ a H_2CO_3 es mucho más lenta que la velocidad de reacción en la superficie, se tiene que la concentración $CO_{2(aq)}$ en solución es 25 veces mayor que la concentración de H_2CO_3, la velocidad de la reacción de disolución de la roca carbonatada, en esta zona, estará controlada por el transporte de la especie H_2CO_3 desde el seno de la solución hasta la superficie de la roca y dependerá de la presión de CO_2. En esta región ya la solución deja de ser agresiva obteniéndose un valor medio de ΔC_{CO2} de -12 meqv, que aunque no muy grande en valor absoluto muestra la tendencia a la saturación de la solución.

A medida que pasa el tiempo y la reacción prosigue, la disolución de la roca carbonatada hace que la concentración de las especies en solución aumente. Aquí se pude hablar de la región 3, cercana a la sobresaturación. En esta zona la disolución de la roca carbonatada se da por el ataque de la molécula de H_2O y la velocidad de disolución se aproxima a cero (Fig. 5.1 b) viéndose disminuida por la influencia de la reacción inversa. Esto es confirmado con el valor medio de ΔC_{CO2} obtenido del orden de los -259 meqv, que indica la precipitación de calcita. Esta disminución de la velocidad hace que el consumo de ácido carbónico disminuya, estabilizándose de esta forma la concentración de CO_2 en solución y el pH.

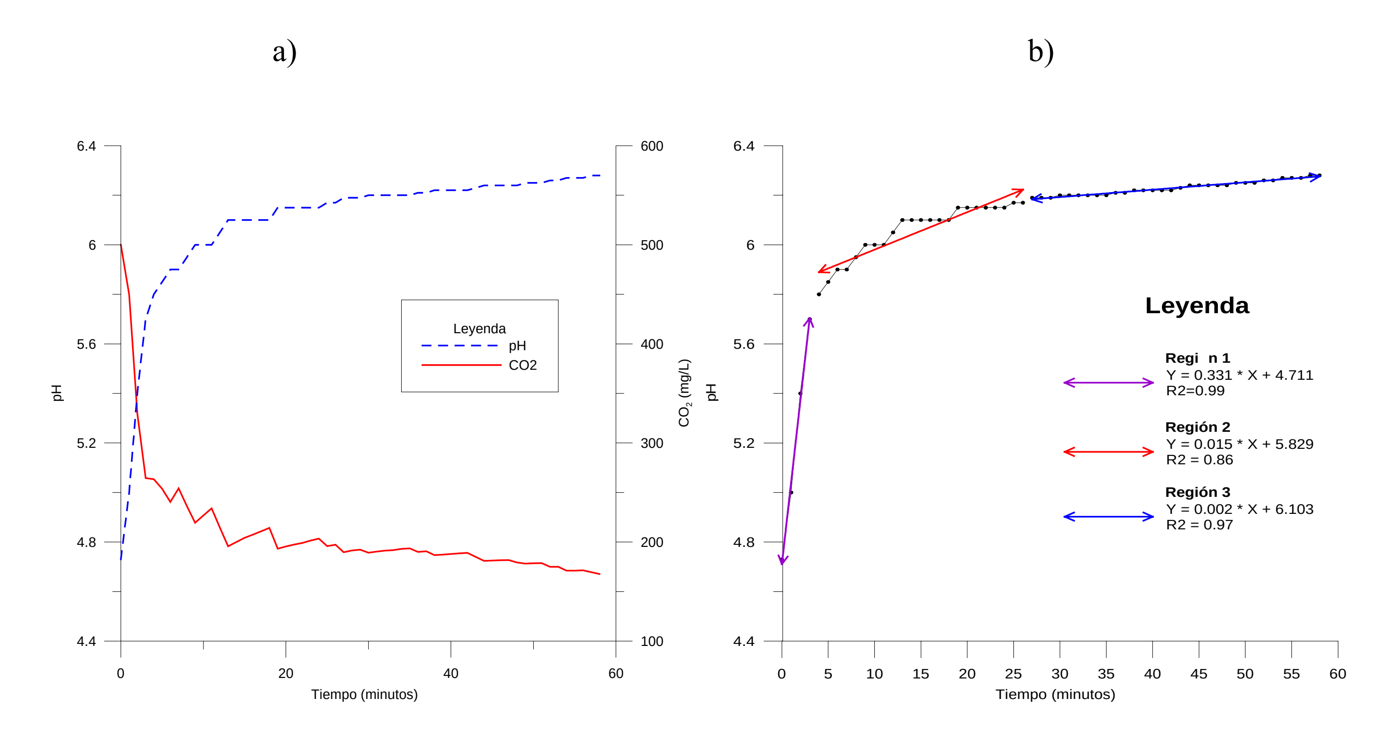


Figura 5.1. Variación en el tiempo de las concentraciones de CO_2 (mg/L) y el pH.

Disolución de calcita y dolomita en condiciones de sistemas abierto y cerrado respecto al CO_2

Con el objetivo de estudiar el proceso de disolución de los carbonatos (calcita y dolomita) en condiciones de sistema abierto y cerrado respecto al CO_2, fue simulado en el laboratorio este proceso, utilizando rocas procedentes de diferentes terrenos carbonatados, con constitución, características físicas y edad geológica distintas fueron caracterizadas mediante métodos físicos y químicos (Furet et al, 1998).

Tal como se indicó anteriormente, en cada experimento se midió, al inicio del mismo, la temperatura, el pH y la conductividad eléctrica. En estas condiciones se llevaron a acabo los dos tipos de experimentos referidos: uno en el que se toman muestras durante la reacción de disolución a diferentes tiempos, a las que se le hicieron los análisis químicos correspondientes para determinar la concentración de los iones bicarbonato, calcio y magnesio (con lo que se crean los ficheros REL), y a partir de esta información, se determinaron sus relaciones matemáticas con la conductividad eléctrica; y un segundo experimento en el cual se midió la variación de la conductividad eléctrica y el pH en el tiempo (y se crean los ficheros CINET). Utilizando el sistema de programas SIMUCIN se determinaron las constantes cinéticas de cada ion a partir de los datos medidos y las relaciones matemáticas encontradas en el experimento de tipo REL.

En las figuras 5.2-5.6 se presenta la evolución en el tiempo de las concentraciones de CO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}, del pH y la conductividad eléctrica de las aguas del reactor, correspondientes a los experimentos de disolución química de los carbonatos estudiados.

En condiciones de sistema cerrado el CO_2 se va consumiendo a medida que transcurre la reacción. Luego se forman los productos finales, esto es, los iones HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}. El pH se eleva, especialmente en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2. En condiciones de sistema abierto la cantidad de gas que se va consumiendo en el curso de la reacción se repone constantemente en el reactor y el pH tiende a mantenerse constante durante una parte del proceso.

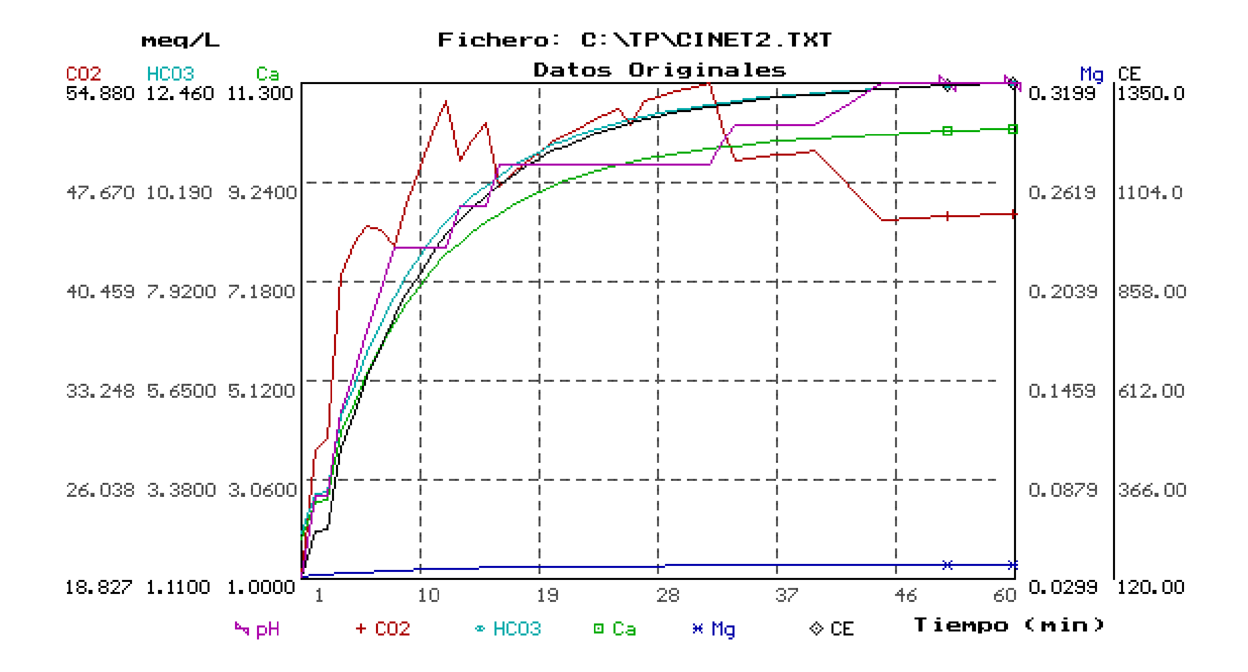


Figura 5.2. Evolución en el tiempo de las concentraciones de CO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}, del pH y la conductividad eléctrica del fichero Cinet2.

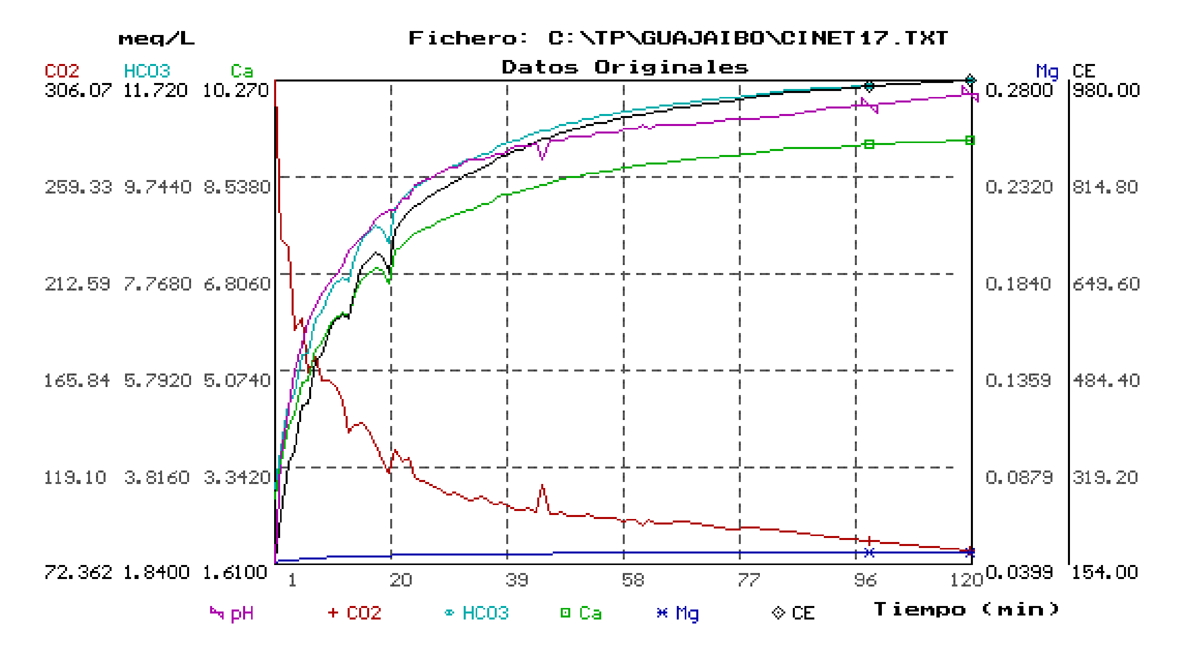


Figura 5.3. Evolución en el tiempo de las concentraciones de CO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}, del pH y la conductividad eléctrica del fichero Cinet17.

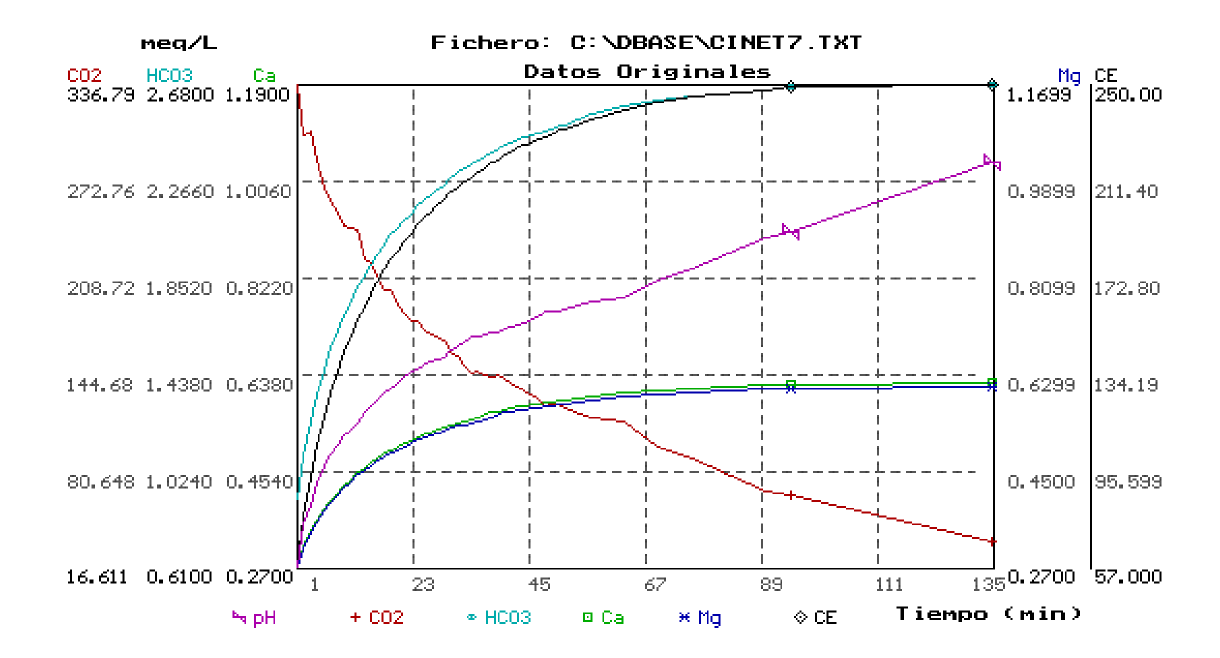


Figura 5.4. Evolución en el tiempo de las concentraciones de CO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}, del pH y la conductividad eléctrica del fichero Cinet7.

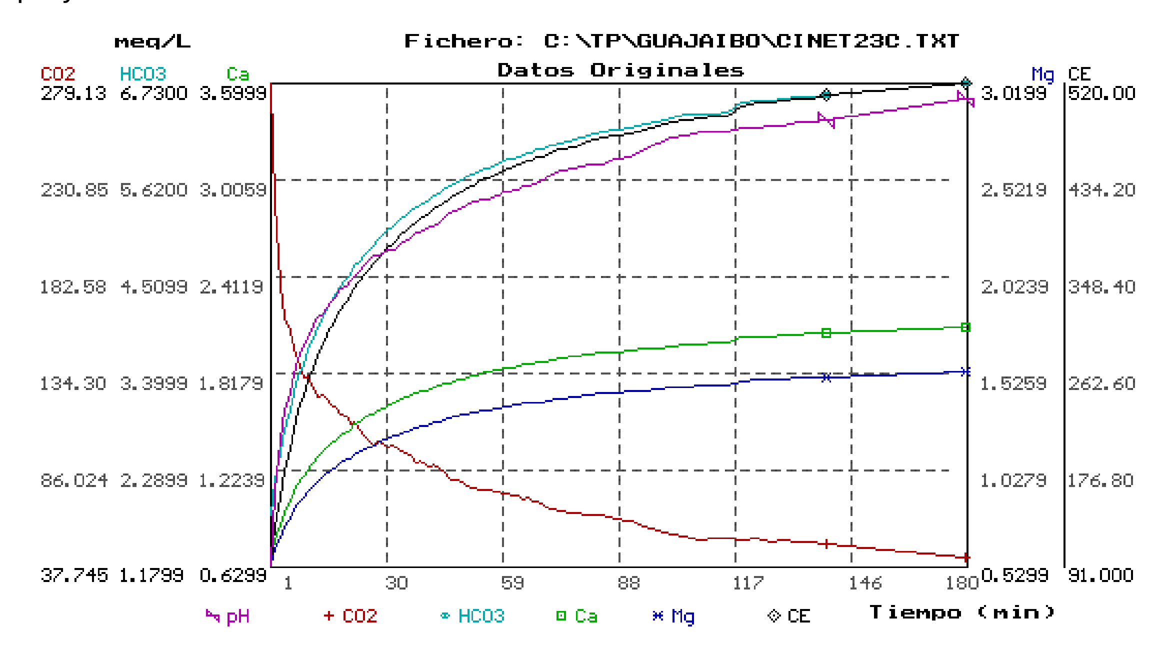


Figura 5.5. Evolución en el tiempo de las concentraciones de CO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}, del pH y la conductividad eléctrica del fichero Cinet23.

En este proceso, al inicio, las aguas son agresivas respecto a la calcita y la dolomita, tendiendo a la saturación cuando alcanzan las condiciones de equilibrio químico. Este comportamiento se puede observar en las figuras 5.6-5.8 mediante la utilización del Diagrama de Tillman-Trombe.

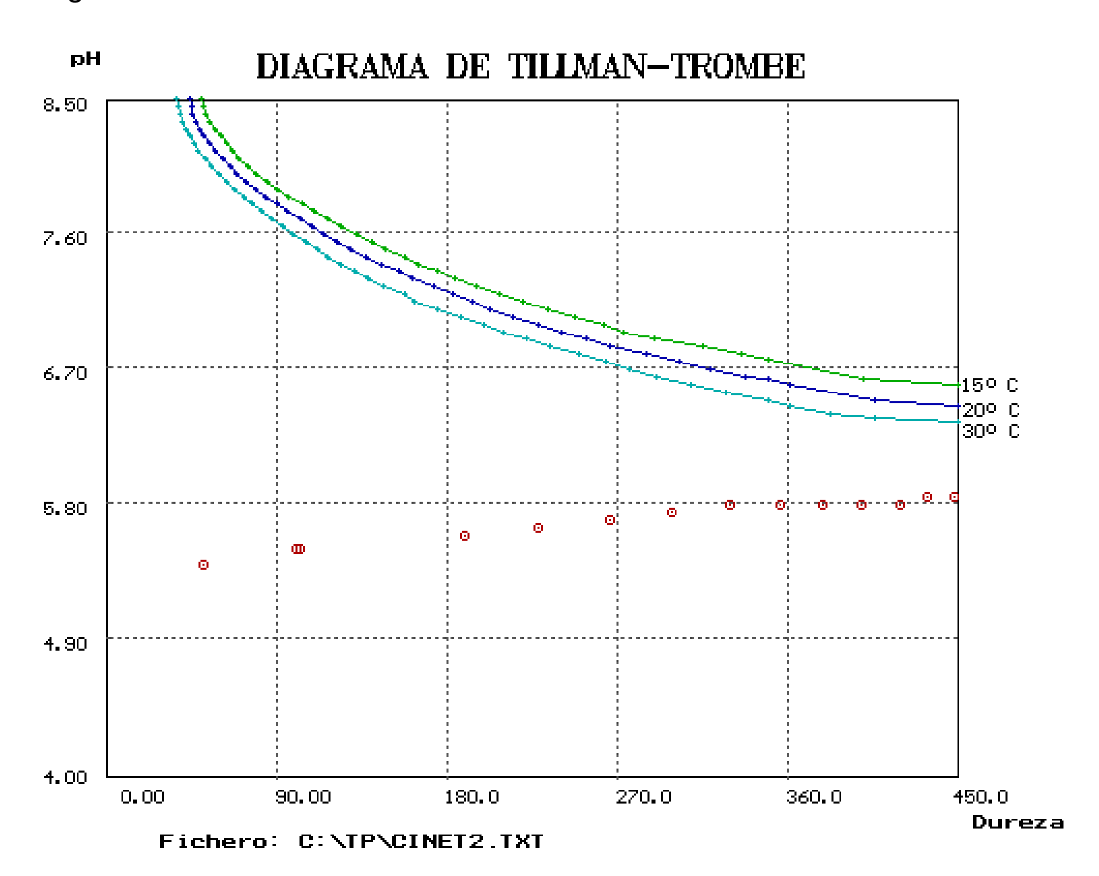


Figura 5.6. Diagrama de Tillman-Trombe para el fichero Cinet2.

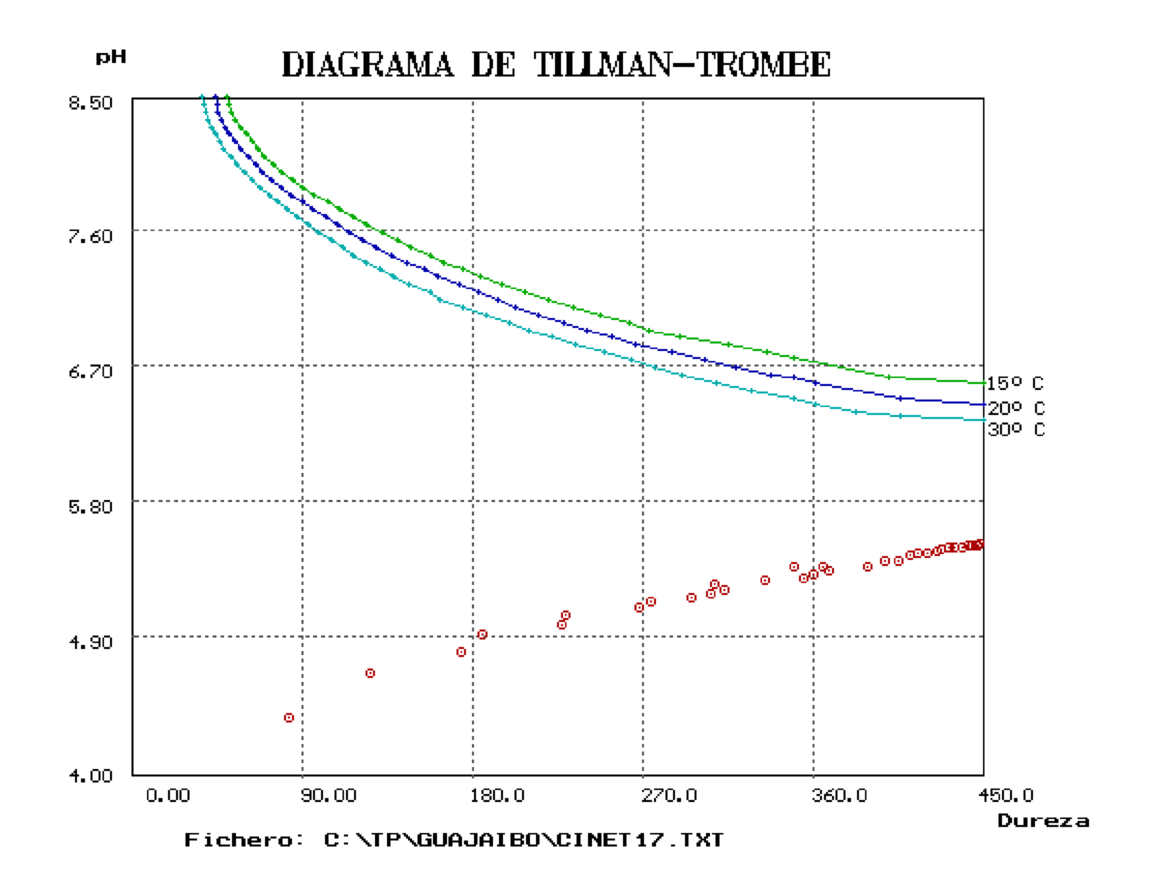


Figura 5.7. Diagrama de Tillman-Trombe para el fichero Cinet17.

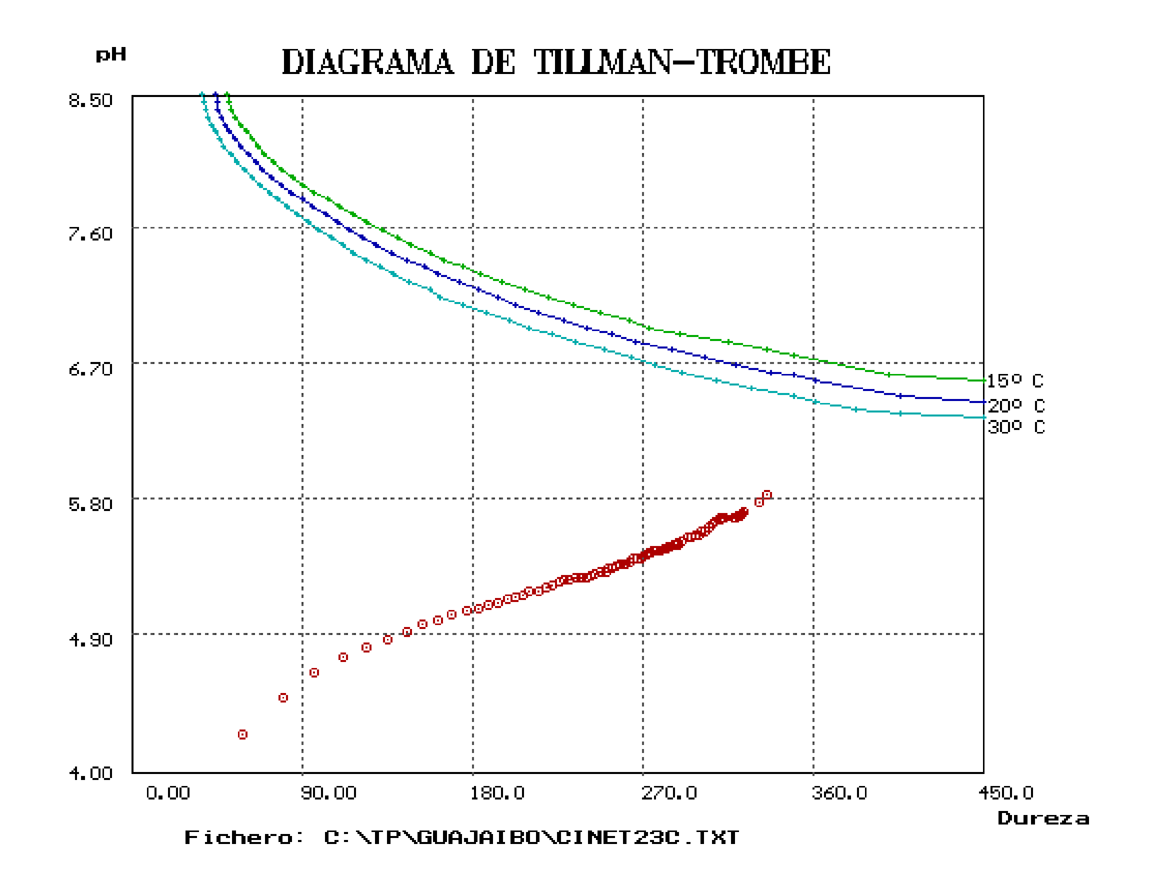


Figura 5.8. Diagrama de Tillman-Trombe para el fichero Cinet23.

En las tablas 5.1 y 5.2 se muestran las características de los diferentes experimentos realizados.

Tabla 5.1. Condiciones en que fueron realizados los experimentos tomando alícuotas

No	Sistema respecto al CO_2	Muestra (g/l)	T (^oC)	Flujo (l/h)	Dosis de CO_2 min	V_{ag} (rpm)	Intervalo de pH	CE (µS/cm)
Rel13	Cerrado	7	25,5	10	10	500	5,60-5,91	192 - 620
Rel15	Abierto	7	25,0	10	10	500	-6	50 -1061
Rel11	Cerrado	7	25,0	10	10	500	5,00-6,00	192 - 512
Rel16	Cerrado	7	25,0	10	10	500	5,31-7,76	57 - 260

Rel11: Dolomita Tatra; Rel16: dolomita Vedado; Rel13 y Rel15: caliza Cenic.

Tabla 5.2. Condiciones en que fueron realizados los experimentos midiendo temperatura, pH y conductividad eléctrica

No	Sistema respecto al CO_2	Muestra (g/l)	T (^oC)	Flujo (l/h)	Dosis de CO_2 min	V_{ag} (rpm)	Intervalo de pH	CE (µS/cm)
Cinet2	Abierto	17,5	23,0	10	Cont	500	5-6	120 -1355
Cinet17	Cerrado	7	25,0	10	10	500	5,37-5,75	115 - 960
Cinet7	Cerrado	7	26,0	10	10	500	3,88-5,81	29 - 223
Cinet23	Cerrado	7	25,0	10	10	500	5,25-5,85	35 - 572

Cinet7: Dolomita Tatra; Cinet23: dolomita Vedado; Cinet17 y Cinet2: caliza Cenic.

En la tabla 5.3 se observa en todos los casos, que para cada valor de tiempo, las magnitudes de k_1, k_2, k_3 y k_5, correspondientes a la variación temporal del HCO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} y la conductividad eléctrica según la ecuación $C = C_{eq}(1 - e^{-kt^n})$, son del mismo orden entre sí.

Tabla 5.3. Valores de las constantes de velocidad (en min^{-1}) correspondientes a algunos experimentos cinéticos.

Experimento	k_1 HCO_3^-	k_2 Ca^{2+}	k_3 Mg^{2+}	k_5 CE
Rel13	0,0866	0,0795	0,0866	0,0866
	0,0698	0,0706	0,0770	0,0770
	0,1119	0,0908	0,1066	0,1276
	0,1279	0,1239	0,0990	0,1228
Rel15	0,0712	0,0726	0,0788	0,0785
	0,0731	0,0719	0,0673	0,0776
	0,0859	0,0855	0,0856	0,0918
	0,0858	0,0889	0,0995	0,0951
Rel16	0.0885	0,0100	0,1131	0,1150
	0,0812	0,0858	0,0950	0,0950
	0,0861	0,0852	0,0887	0,0883
	0,0859	0,0951	0,0866	0,0880

Rel13 y Rel15: Caliza Cenic; Rel16: dolomita Vedado.

Estas regularidades sugieren que en los procesos de disolución de los carbonatos los cambios de concentración de HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}; así como de la conductividad

eléctrica son semejantes en cada unidad de tiempo y, por lo tanto, se puede seguir la variación de la composición iónica mediante mediciones de conductividad eléctrica y estimaciones que se realicen a partir de las correspondientes correlaciones matemáticas con cada uno de los componentes iónicos. En la tabla 5.5 se presentan los valores de las pendientes de las ecuaciones de regresión ajustadas para datos de concentraciones iónicas en función de la conductividad eléctrica mediante un modelo de ecuación polinómica que pasa por el origen de coordenadas. En todos los casos las ecuaciones de mejor ajuste fueron de tipo lineal, obteniéndose coeficientes de correlación altamente significativos. También se observa en esta tabla, que no difieren significativamente entre sí las magnitudes de las pendientes correspondientes a los experimentos realizados en condiciones de sistema abierto y cerrado respecto al CO_2.

Tabla 5.5. Resultados del ajuste de los datos de concentración iónica en función de la conductividad eléctrica correspondientes a experimentos de disolución de carbonatos

No	N	Sistema respecto al CO_2	HCO_3^-		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
			m	r	m	r	m	r
Rel13	17	Cerrado	0,01195	0,993	0,01057	0,987	0,00030	0,958
Rel15	17	Abierto	0,01186	0,998	0,01089	0,996	0,00028	0,997
Rel11	7	Cerrado	0,01060	0,985	0,00598	0,958	0,00590	0,966
Rel16	11	Cerrado	0,01298	0,983	0,00687	0,977	0,00557	0,958

Rel13 y Rel15: Caliza CENIC; Rel11: dolomita Tatra; Rel16: dolomita Vedado
(m= pendiente y r= coeficiente de correlación lineal).

Utilizando el sistema SIMUCIN se calcularon las constantes de velocidad k, el orden de las reacciones y a partir de las ecuaciones cinéticas se pudo simular la variación de las concentraciones de HCO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}; así como de la conductividad eléctrica durante el tiempo de reacción obteniéndose resultados satisfactorios. En las figuras 5.9-5.11 se muestran los resultados comparativos entre los valores reales y los obtenidos mediante la ecuación

$$k_5 = 1/t^n \ln [CE_{eq}/(CE_{eq}-CE)] \quad (5.12),$$

para n = 0,67 (Cinet17), n=1.02 (Cinet2), n=0.62 (Cinet23) y n=0.67 (Cinet7).

Como puede apreciarse en las figuras 5.9-5.12, se observa una gran similitud entre los resultados reales y los obtenidos por modelación, lo cual confirma la validez del modelo expresado por la ecuación:

$$C = Ceq(1 - e^{-kt^n}) \quad (5.13)$$

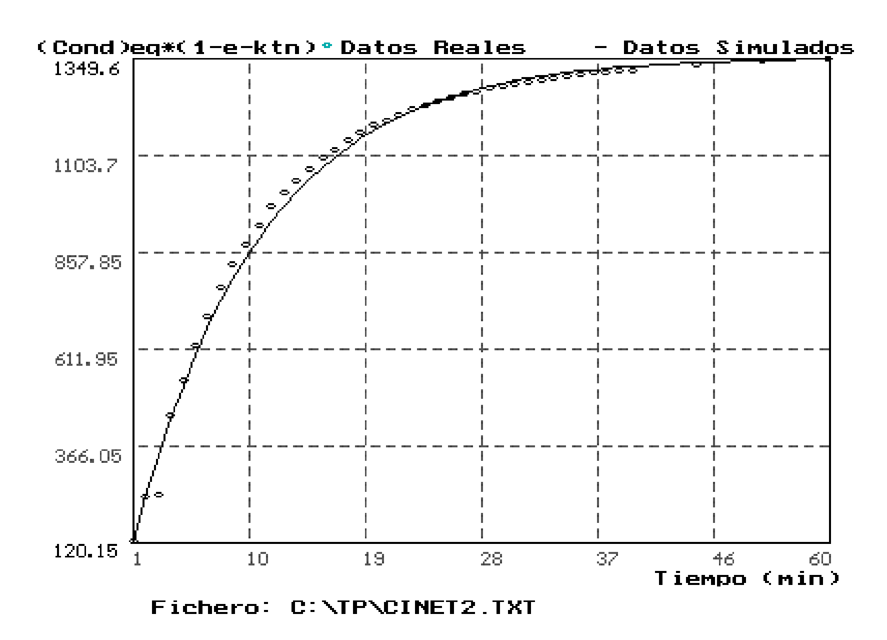


Figura 5.9. Resultados comparativos entre los valores reales y los obtenidos por simulación para el fichero Cinet2, con n=1.02.

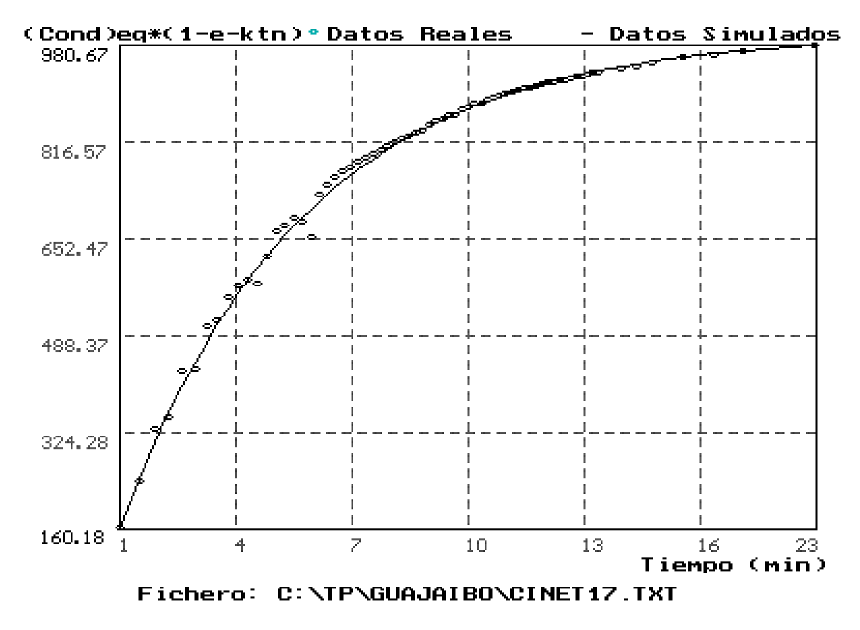


Figura 5.10. Resultados comparativos entre los valores reales y los obtenidos por simulación para el fichero Cinet17, con n=0.67.

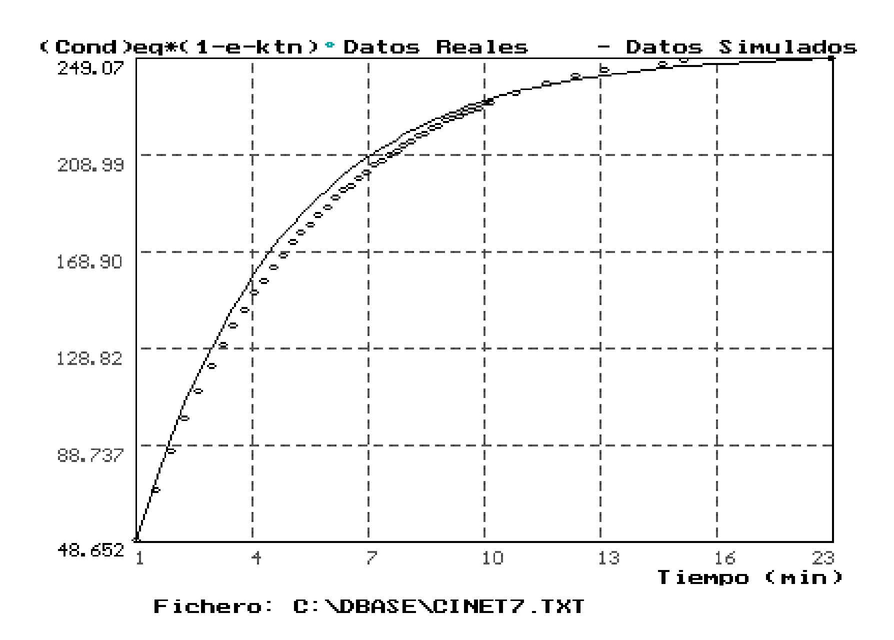


Figura 5.11. Resultados comparativos entre los valores reales y los obtenidos por simulación para el fichero Cinet7, con n=0.67.

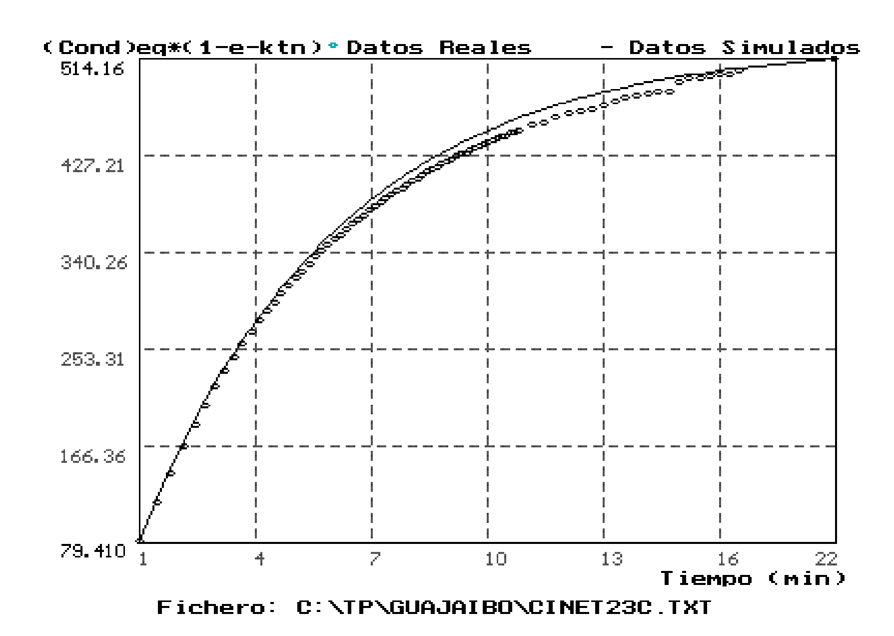


Figura 5.12. Resultados comparativos entre los valores reales y los obtenidos por simulación para el fichero Cinet23, con n=0.62.

En la figura 5.13 se muestran los resultados comparativos entre los datos reales y los obtenidos por modelación. En el ejemplo se utilizó uno de los datos correspondientes al proceso de disolución de una caliza (Fm. Jaimanitas) en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2. El procesamiento se realizó aplicando el sistema informático SAMA (Alvarez et al, 1990).

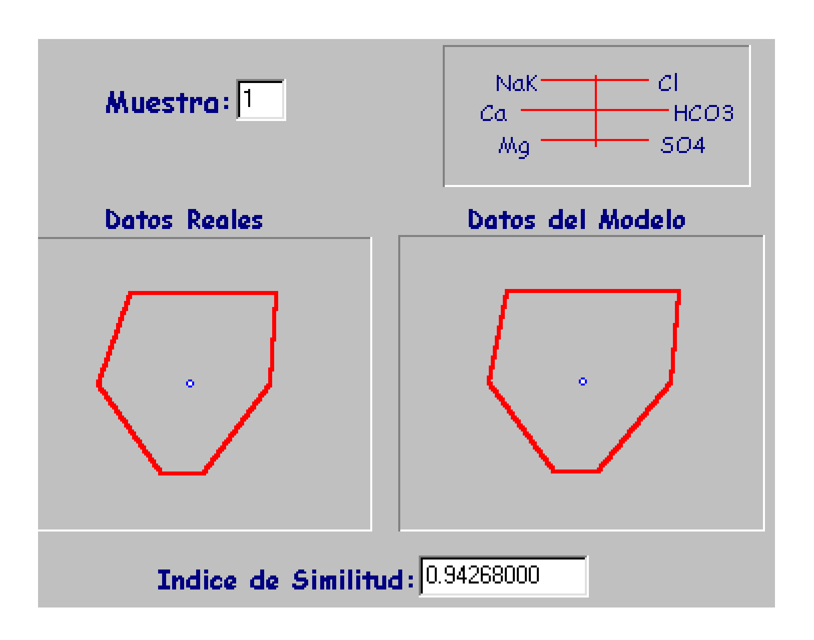


Figura 5.13. Comparación de los datos obtenidos por análisis químico y mediante los modelos de correlación matemática. Pozo Sotolongo Díaz, 40 m. Cuenca Sur de La Habana.

Como conclusiones de este ejemplo se puede establecer que:

La variación temporal de la composición de los iones involucrados en el sistema de equilibrio de los carbonatos (calizas y dolomias), el cual es un proceso cinético heterogéneo, en determinadas condiciones experimentales, se puede expresar mediante ecuaciones del tipo:

$$C = Ceq(1 - e^{-kt^n}) \qquad (5.13)$$

Donde $k = 1/t^n \ln [Ceq/(Ceq-C)]$; C representa la concentración molar de los iones HCO3, Ca^{2+} y Mg^{2+} o la conductividad eléctrica y Ceq la misma concentración en condiciones de equilibrio. Se encontró que los cambios de concentración de $HCO3^-$, Ca^{2+} y Mg^{2+}; así como de la conductividad eléctrica son semejantes en cada unidad de tiempo y, por lo tanto, se puede seguir la variación de la composición iónica mediante mediciones de conductividad eléctrica y estimaciones que se realicen a partir de las correspondientes correlaciones matemáticas con cada uno de los componentes iónicos. Los datos correspondientes a los experimentos cinéticos, ajustan significativamente cuando se emplea un modelo de ecuación lineal que pasa

por el origen de coordenadas, no encontrándose diferencias significativas entre las ecuaciones ajustadas con datos correspondientes a experimentos realizados en condiciones de sistema cerrado o en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2.

La simulación matemática del proceso cinético de la disolución de los carbonatos estudiados, utilizando las expresiones características de la cinética heterogénea dio resultados satisfactorios en condiciones favorables de experimentación, especialmente cuando la constante de velocidad k es calculada tomando en consideración el exponente empírico n.

La validez del modelo cinético empleado fue corroborada mediante simulación matemática del proceso de adquisición de la composición química.

La comparación de los datos experimentales con los obtenidos mediante los modelos de correlación, arrojó muy buenos resultados, pudiéndose observar una gran similitud entre ambos resultados, lo cual se puede ver gráficamente y mediante el índice de similitud.

De todo esto se colige que es posible controlar la composición química de las aguas mediante mediciones de conductividad eléctrica cuando la litología controla el modo de adquisición de dicha composición química en la cuenca.

Efecto de la mezcla agua dulce-agua de mar en la disolución de los carbonatos y en la intensidad de corrosión química de los acuíferos kársticos litorales

Tal como se ha señalado en el apartado teórico de este trabajo, entre los principales procesos químicos que intervienen en la calidad de las aguas naturales, está la mezcla de aguas de diferente naturaleza. Un caso particular de este fenómeno es la mezcla de agua dulce con agua de mar, muy frecuente en los acuíferos kársticos costeros, la cual suele traer serias modificaciones en el quimismo de las aguas naturales.

Dado a que, en los acuíferos kársticos costeros los fenómenos que acompañan la mezcla agua dulce-agua de mar, se intensifican ya sea de forma natural, según el régimen de lluvia y las condiciones de recarga del acuífero o por la acción del propio hombre, provocando el desarrollo de grandes cavidades y del paisaje kárstico, resulta de gran interés el estudio de este fenómeno con vistas a su mejor comprensión.

La propia mezcla agua dulce-agua de mar por si sola trae modificaciones en la calidad de las aguas naturales, dado al aumento de la salinidad de las mismas, hecho este, que modifica el comportamiento de muchos de los iones mayoritarios en la propia mezcla (González, 1997; Morell, 1986), aún sin que la misma haya entrado en contacto con la roca carbonatada.

A continuación se presenta un estudio experimental a nivel de laboratorio del efecto modificador que tiene la mezcla agua dulce-agua de mar sobre la disolución de los carbonatos.

En la realización de este experimento se llevo acabo previamente la preparación del agua dulce a mezclar con el agua de mar, poniendo 1.5 L de agua destilada a

interactuar con 3.5 g de roca caliza de una granulometría menor de 200 mesh, durante una hora, en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2. Al cabo de la hora esta agua se filtra, primero a través de la frita y después con papel de filtración rápida y se mezcla con diferentes porcentajes de agua de mar que varían entre el 0 % hasta el 20 % (Tabla 5.5). Todo esto tiene como objetivo la obtención de soluciones acuosos sobresaturadas en calcita, de forma tal que las concentraciones de los iones Ca^{2+} y HCO_3^-, en solución no sean afectadas durante la preparación de la mezcla y lograr de este modo que sus variaciones sólo vengan dada por la interacción mezcla - roca carbonatada (González et al, 1996; 1998).

Tabla 5.5.- Datos analíticos de las concentraciones de los iones estudiados en la mezcla.

% agua de mar/ion	0	2	6	10	15	20
mg/L HCO_3^- meq/L % meq	1067 17.50 99.09	1067 17.50 55.56	1067 17.50 32.61	1067 17.50 22.82	1067 17.50 16.85	1067 17.50 13.98
mg/L Cl^- meq/L % meq	5.30 0.15 0.85	520 12.00 38.10	1 155 32.30 56.06	1 853 52.20 68.06	2 675 76.50 73.53	3 515 96.20 76.83
mg/L SO_5^{2-} meq/L % meq	0.58 0.01 0.06	96.00 2.00 6.35	187 3.90 7.27	385 7.00 9.13	580 10.00 9.62	552 11.50 9.18
mg/L Ca^{2+} meq/L % meq	280 15.00 79.28	280 15.00 55.55	290 15.50 27.25	280 15.00 18.25	280 15.00 13.57	290 15.50 11.58
mg/L Mg^{2+} meq/L % meq	1.90 0.16 0.91	36.00 3.00 9.52	107 7.00 13.15	168 12.00 15.65	205 17.00 16.36	270 21.00 16.77
mg/L Na^+ meq/L % meq	78.89 3.53 19.53	326 15.17 55.98	725 31.58 59.17	1 139 59.56 65.61	1 639 71.26 68.59	2 017 87.68 70.03
mg/L K^+ meq/L % meq	2.35 0.06 0.38	12.87 0.33 1.056	28.23 0.72 1.35	55.56 1.15 1.59	63.96 1.65 1.58	78.78 2.02 1.61

Una vez preparadas las mezclas a los diferentes porcentajes, las mismas se ponen en contacto con una cantidad dada de roca carbonatada en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2.

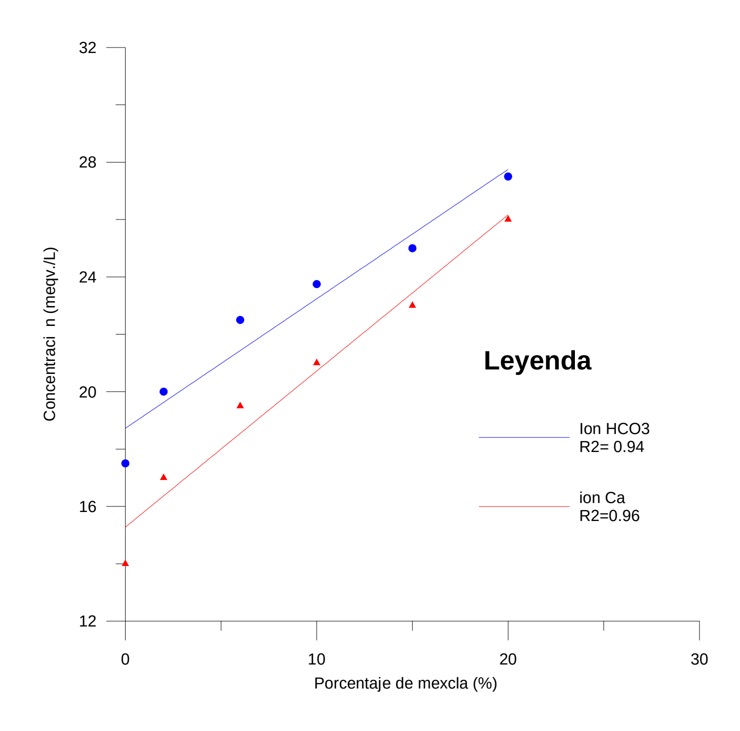


Figura 5.14. Variación de las concentraciones de los iones bicarbonato y calcio con el porcentaje de agua de mar en la mezcla.

Los resultados obtenidos (Figura 5.14) muestran que las concentraciones de los iones Ca^{2+} y HCO_3^- aumentan de forma lineal con el porcentaje de agua de mar en la mezcla, en tal magnitud que aún para un 20 % de agua de mar en la mezcla los % meqv de estos iones son elevados. Esto se debe al efecto corrosivo de la mezcla, que es capaz de disolver una cantidad adicional de roca, lo cual hace que las concentraciones de estos iones en solución aumenten y que aún para un 20 % de agua de mar en la mezcla, las aguas sean del tipo cloruradas bicarbonatadas-sódica cálcica, sin llegar al extremo de cloruradas sódica. Este efecto corrosivo de la mezcla se observa de forma clara cuando se analiza el porcentaje que representa la cantidad adicional de roca disuelta ($CaCO_3$ mg/L) para los diferentes porcentajes de agua de mar, con la cantidad de roca disuelta presente en la solución saturada de partida (fórmula 1). Esta magnitud representa el porciento de corrosión química ($\%Cq$).

$$\%Cq = \frac{(D - D\circ)}{D\circ} \times 100 \qquad (5.14)$$

Donde:

$\%Cq$: porcentaje de corrosión química.

$D\circ$: dureza en $CaCO_3$ (mg/L) obtenida para un 0 % de agua de mar.

D: dureza en $CaCO_3$ (mg/L) obtenida por la interacción mezcla-roca para un porcentaje de agua de mar dado.

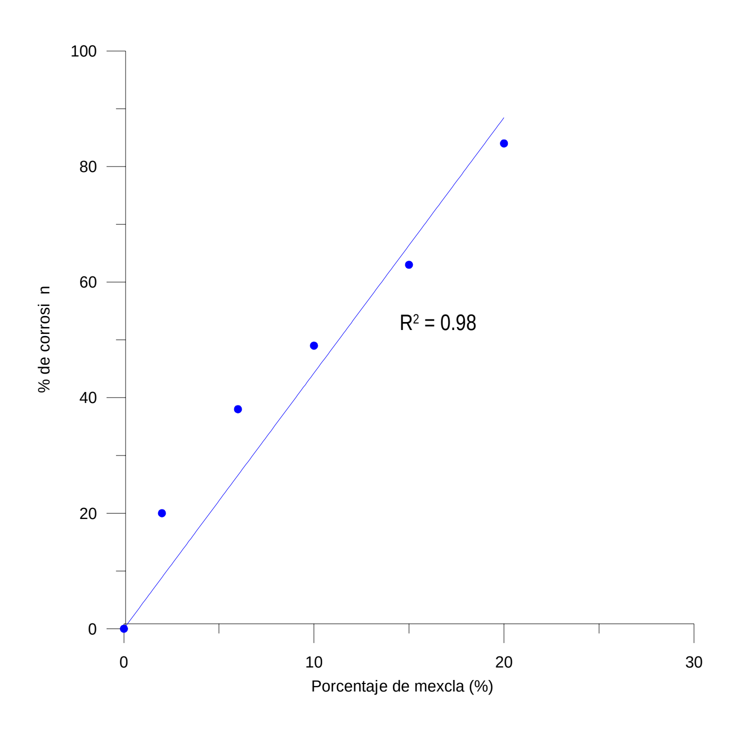


Figura 5.16. Variación del % corrosión química con el porcentaje de agua de mar en la mezcla.

En la tabla 5.6, se observa el aumento del % de corrosión química con el porcentaje del agua de mar en las diferentes mezclas. Se obtiene en las condiciones en que se realizan estos experimentos un comportamiento lineal entre el % corrosión química y el porcentaje de agua de mar en las mezclas (Fig.5.16).

Tabla 5.6. Mgnitud de la corrosión química (%) obtenida en los experimentos cinéticos con los diferentes porcentajes de agua de mar.

% agua de mar	% corrosión química
0	0
2	20
6	38
10	59
15	63
20	85

El proceso de intrusión marina implica fuertes modificaciones físico-químico en el acuífero, que dependen fundamentalmente de dos factores; grado de mezcla agua dulce-agua de mar y naturaleza del acuífero. La mezcla agua dulce-agua de mar confiere al agua del acuífero un alto poder corrosivo, especialmente en condiciones de suministro elevado de CO_2, lo que ocurre en lugares de vertimiento de residuales orgánicos biodegradables. Esto trae consigo un aumento de la porosidad secundaria

y que se favorezca en gran medida la intrusión marina, deteriorando el acuífero y la calidad del agua (Fagundo y González, 1999).

Como conclusión de estos e los experimentos de simulación química de los procesos de interacción CO_2-H_2O-$CaCO_3$ en condiciones de mezcla con agua de mar y de sistema abierto respecto al CO_2, se pone de manisfiesto un incremento linial de la corrosión química con el porcentaje de agua de mar en la mezcla.

Efecto del intercambio iónico en la disolución de los carbonatos

En los suelos y en los acuíferos carbonatados que contienen abundantes minerales, tales como las arcillas y materia orgánica, se producen reacciones de adsorción e intercambio iónico entre los iones adsorbidos en estos materiales y los iones presentes en las aguas, en contacto con los mismos. Estos procesos intervienen activamente en la forma de adquisición de la composición química de estas aguas y tendrán una gran influencia en las reacciones de disolución de los carbonatos (Fagundo, 1996; González, 1997).

Para el estudio de la influencia del proceso de intercambio iónico en la reacción de disolución de la calcita, se diseña un experimento, basado en la ocurrencia en un mismo sistema de dos reacciones químicas, una primera, de disolución de la calcita por la acción del ácido carbónico, generado por la disolución del CO_2 en agua, dando como resultado el bicarbonato de calcio, otra segunda, de intercambio iónico del sodio presenten en el intercambiador por el calcio en solución, lo expuesto anteriormente puede ser representado por las siguientes reacciones:

1) Disolución de la caliza ($CaCO_3$) por el CO_2 disuelto en agua:

$$CO_{2(g)} + H_2O + CaCO_{3(s)} \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_{2(aq)} \quad (5.15)$$

2) Intercambio iónico del sodio por el calcio en solución:

$$Ca(HCO_3)_{2(aq)} + 2R\text{-}Na + H_2O \Leftrightarrow 2HCO_3^- + 2Na^+ + R_2Ca \quad (5.16)$$

De forma general:

$$CO_{2(g)} + H_2O + CaCO_{3(s)} + 2R\text{-}Na \Leftrightarrow 2HCO_3^- + 2Na^+ + R_2Ca \quad (5.17)$$

Para el estudio de las variaciones de las concentraciones (meqv./L) de los iones mayoritarios, Na^+, Ca^{2+} y HCO_3^- y de la CE (µS/cm) y el pH con el tiempo, se realiza un experimento del tipo REL, cuyos resultados se muestran en la figura 5.17. En la misma se observa como las concentraciones de los iones HCO_3^- y Na^+, al igual que la conductividad eléctrica aumentan con el tiempo, hasta alcanzar un valor constante, mientras que para el ion Ca^{2+} sucede lo contrario, la concentración del mismo cae con el tiempo.

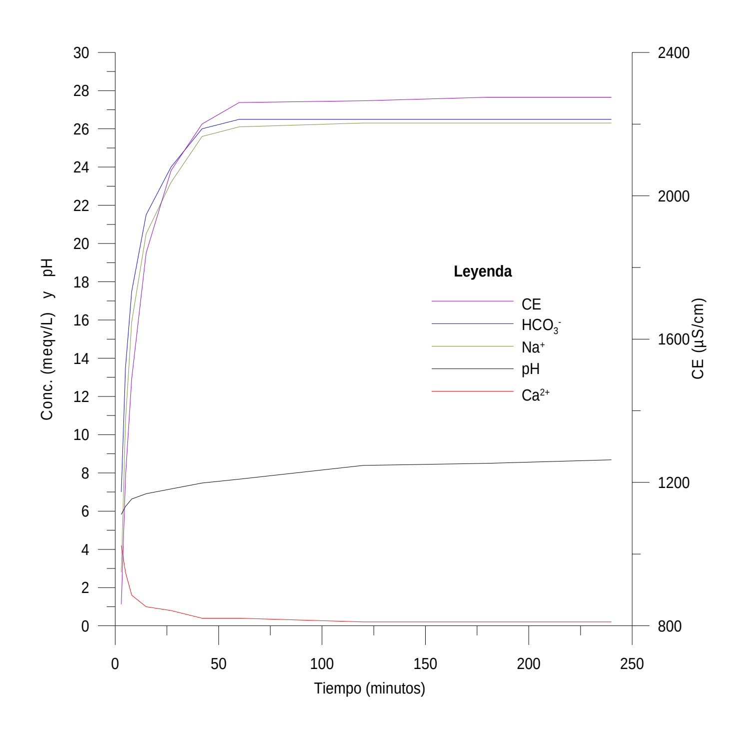


Figura 5.17. Variaciones de los iones Na^+, Ca^{2+} y HCO_3^- (meqv/L) y de la CE (µS/cm) y el pH con el tiempo

Esto ocurre pues el Ca^{2+}, que aparece en solución producto de la disolución de la calcita, desplaza al Na^+, fijado en la resina intercambiadora, aumentando de esta forma concentración de iones Na^+ en la solución, en detrimento de la concentración del ion Ca^{2+}. Por lo que en solución ahora se tendrá $NaHCO_3$, en lugar de $Ca(HCO_3)_2$ y como el primero presenta una constante de disolución (Kps) mucho mayor que el segundo esto hará que la calcita continúe disolviéndose.

Teniendo en estos resultados, donde la presencia del intercambiador iónico durante la disolución de la calcita hace que la misma se incremente, aumentando las concentraciones del ion bicarbonato en solución, las que alcanzan valores más elevados, que los que se observan en los procesos de disolución normales, y con el objetivo de obtener soluciones concentradas de bicarbonato de sodio, que pueden servir como soluciones de partida para la formulación del medio de cultivo de microalgas tales como la Arthrospira y la Spirulina, se realizan varias experiencias donde se varían la cantidad de roca caliza y de intercambiador iónico a utilizar y se mantienen constante el flujo de CO_2, el volumen de solución y el tiempo de reacción. Se obtienen concentraciones desde 6.3 g/L hasta 12.6 g/L de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$). Los resultados de estas experiencias se muestran en la tabla 5.7.

Tabla 5.7. Resultados obtenidos de las experiencias para la obtención de soluciones de altas concentraciones de bicarbonato de sodio a partir de calcita.

Experiencia	Peso de roca (g).	Peso de intercambiador (g)	Concentración de $NaHCO_3^-$ (g/L)
1	7	200	10.5
2	7	500	12.6
3	5.25	300	10.08
5	3.5	200	6.3
5	3.5	500	8.61

Como resultado de estos experimentos se estableció un procedimiento para obtener altas concentraciones de bicarbonato de sodio en solución (mayores de 10 mg/L), apartir de calizas (Fagundo et al., 2001).

Con respecto a estos primeros 5 ejemplos se puede concluir que: los principios de la hidrogeoquímica constituyen una valiosa herramienta, que permite al hidrogeólogo hacer una correcta interpretación de cómo las aguas adquieren su composición química inicial, y cómo ésta puede cambiar por evolución natural o por la acción de la actividad humana. Mediante experimentos de simulación química en el laboratorio e investigaciones de campo, se puede modelar y validar la ocurrencia de estos procesos. Los mismos han brindado, además, las bases científicas para el diseño de un sistema de control de calidad de las aguas, basado en la determinación "in situ" de parámetros de fácil medición, tales como temperatura, pH y conductividad eléctrica. Esta última correlaciona de manera significativa con los datos químicos correspondientes a muestreos en sitios de observación sistemática.

Cuando la litología es el factor determinante en el modo en que las aguas adquieren su composición química, se obtienen modelos de correlación lineal que pasan por el origen de coordenadas.

Patrones hidrogeoquímicos y control de la composición química del agua

A pesar de que las aguas naturales adquieren su composición mediante un proceso complejo como el que se analizó en el capítulo 3 en los capítulos anteriores, en un sitio determinado o área con cierta homogeneidad, muchos de los factores que controlan la composición química absoluta del agua varía dentro de cierto rango, como consecuencia del régimen de lluvia: en los períodos lluviosos la mineralización es más pequeña que en los períodos secos. Sin embargo, la composición química relativa varía poco, las aguas en todo momento mantienen su tipo y poseen por, lo general, un mismo patrón hidrogeoquímico, tal como se ilustra en la figura 5.18.

Fundamentos de la aplicación de modelos de correlación matematica entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica en el monitoreo y control automatizado de la calidad de las aguas

A pesar de que las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo donde intervienen diferentes factores, en un sitio determinado o área con cierta homogeneidad, muchos de éstos se hacen constantes y en esas condiciones la composición química absoluta del agua varía dentro de cierto rango, como consecuencia del régimen de lluvia: en los períodos lluviosos la mineralización es más pequeña que en los períodos secos. Sin embargo, la composición química relativa varía poco, las aguas en todo momento mantienen su tipo y poseen por, lo general, un mismo patrón hidrogeoquímico, tal como se ilustra en la figura 5.18.

El uso de relaciones matemáticas entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica de las aguas kársticas, se ha propuesto sobre la base de un modelo de adquisición de la composición química, similar al que ocurre en un reactor de laboratorio donde se hace pasar una corriente de CO_2 a un agua y se coloca un mineral carbonatado (Fagundo, 1985; 1990 b; Fagundo y Pajón, 1987; Pajón y Valdés, 1991; Fagundo et al, 1992). Según los experimentos cinéticos realizados, la variación en el tiempo del CO_2, las concentreciones de los iones involucrados en los equilibrios químicos de los carbonatos y de la conductividad eléctrica (CE) puede expresarse mediante las siguientes ecuaciones:

$$(CO_2)_t = (CO_2)_0 \quad \text{(sistema abierto) (5.18)}$$

$$(CO_2)_t = (CO_2)_0 \, e^{-kt} \quad \text{(sistema cerrado) (5.18a)}$$

$$C = C_{eq}(1 - e^{-kt^n}) \quad \text{(sistemas abierto y cerrado) (5.19)}$$

En este proceso cinético, la velocidad de disolución del mineral depende de la litología, esto es, de la composición de dicho mineral en la roca. La concentración de los principales iones que resultan de este proceso se incrementa en el tiempo, siguiendo una función exponencial. Una función matemática similar presenta la conductividad eléctrica (Figuras 5.18 a y 5.19 a)

En el transcurso de las reacciones el contenido de CO_2 es constante si el experimento es llevado a cabo en condiciones de sistema abierto respecto al CO_2, mientras que va decreciendo con el tiempo si ésta es conducida en condiciones de sistema cerrado. En todos los casos, el pH, la CE y las concentraciones de HCO_3^-,

Ca^{2+} y Mg^{2+}; así como la dureza ($CaCO_3$) van creciendo hasta alcanzar las condiciones de equilibrio químico.

Por otra parte, la conductividad eléctrica es aproximadamente igual a la suma del producto de la concentración de cada ion presente en el sistema por su conductividad específica (Miller et al, 1988) según la siguiente ecuación:

$$CEt = \sum_{i=1}^{n} (\propto_i C_i S_i)^f / Cer \quad (5.20)$$

Donde, CE es la conductividad eléctrica; C_i es la concentración de los *i* iones disueltos; S_i: es la conductividad específica equivalente de cada ion y n es el exponente empírico que depende de la concentración y tipo de agua.

Por tanto, el valor de CE dependerá en cada momento de la concentración de los iones HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+} disueltos en el proceso cinético; así como en menor medida, de los iones adquiridos de la atmósfera tales como Cl^- y Na^+.

El hecho de que la variación en el tiempo de la CE y de los iones presentes en el sistema de equilibrio de los carbonatos, esté regida por las ecuaciones de tipo exponencial (2), donde k y n toman valores semejantes para cada especie iónica y para la CE, hace que las relaciones entre la concentración de cada ion y la conductividad se ajusten a ecuaciones lineales que pasan por el origen de coordenadas.
Si se grafica la relación entre la concentración de cada ion y la conductividad eléctrica se obtiene una línea recta que pasa por el origen de coordenadas, cuya pendiente depende de la litología (Fagundo, 1990 b). Por ejemplo, en el caso de una caliza pura constituida prácticamente por mineral calcita, las pendientes correspondientes a los iones HCO_3^- y Ca^{2+} son similares entre sí y sus magnitudes son mucho más grandes que las del ion Mg^{2+}. En una dolomía constituida por cantidades más o menos similares de calcita y dolomita, la pendiente correspondiente al ion HCO_3^- es del mismo orden que en el caso anterior, sin embargo, las pendientes correspondientes a los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} son en este caso similares entre sí y mucho menor que la del HCO_3^-, tal como se ilustra en las figuras 5.19b y 5.19b.

Si se determinan las concentraciones iónicas multiplicando las conductividades eléctricas, en cada momento en que se hizo el experimento, por las correspondientes relaciones matemáticas obtenidas, se encuentra que no existen grandes diferencias entre la composición química real y la obtenida por estos modelos matemáticos, tal como se aprecia en las figuras 5.20 y 5.21.

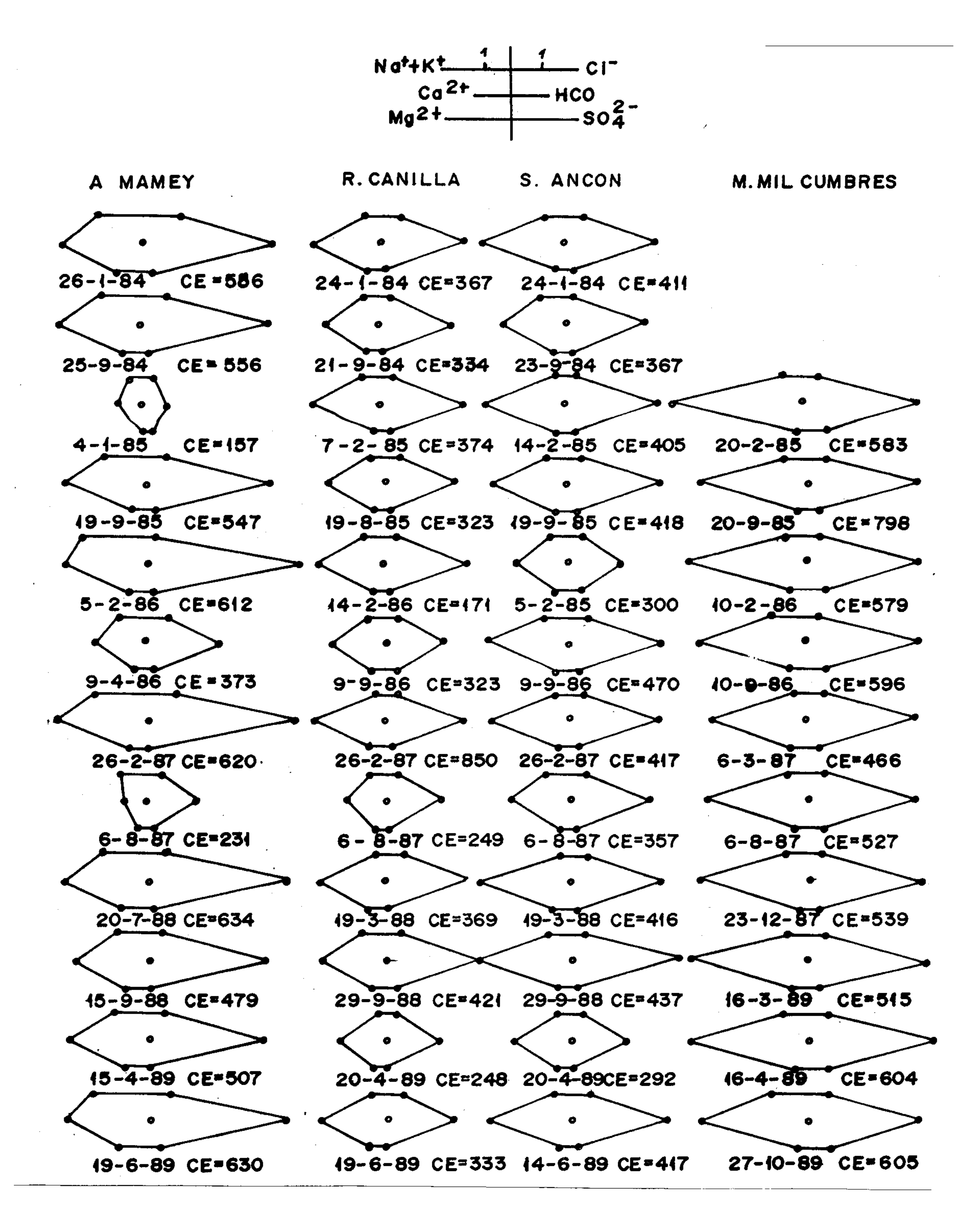
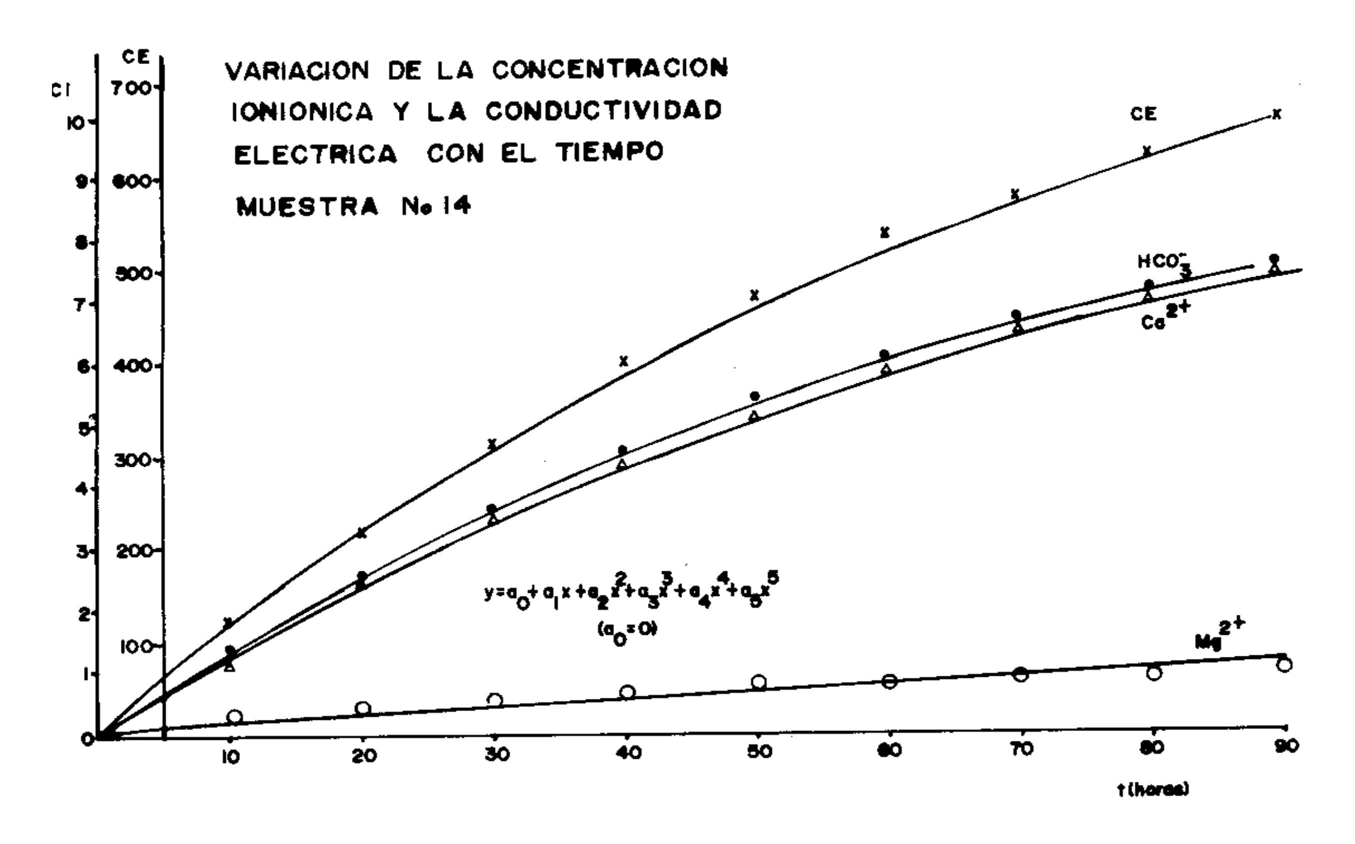


Figura 5.18. Variación temporal de la composición química de aguas que drenan diferentes litologías en la cuenca del río San Marcos, Sierra del Rosario (Pinar del Río): Arroyo Mmey (esquistos, areniscas y carbonatos de la Fm. Manacas); Resurgencia Canilla, Surgencia Ancón y Manantial Mil Cumbres calizas).



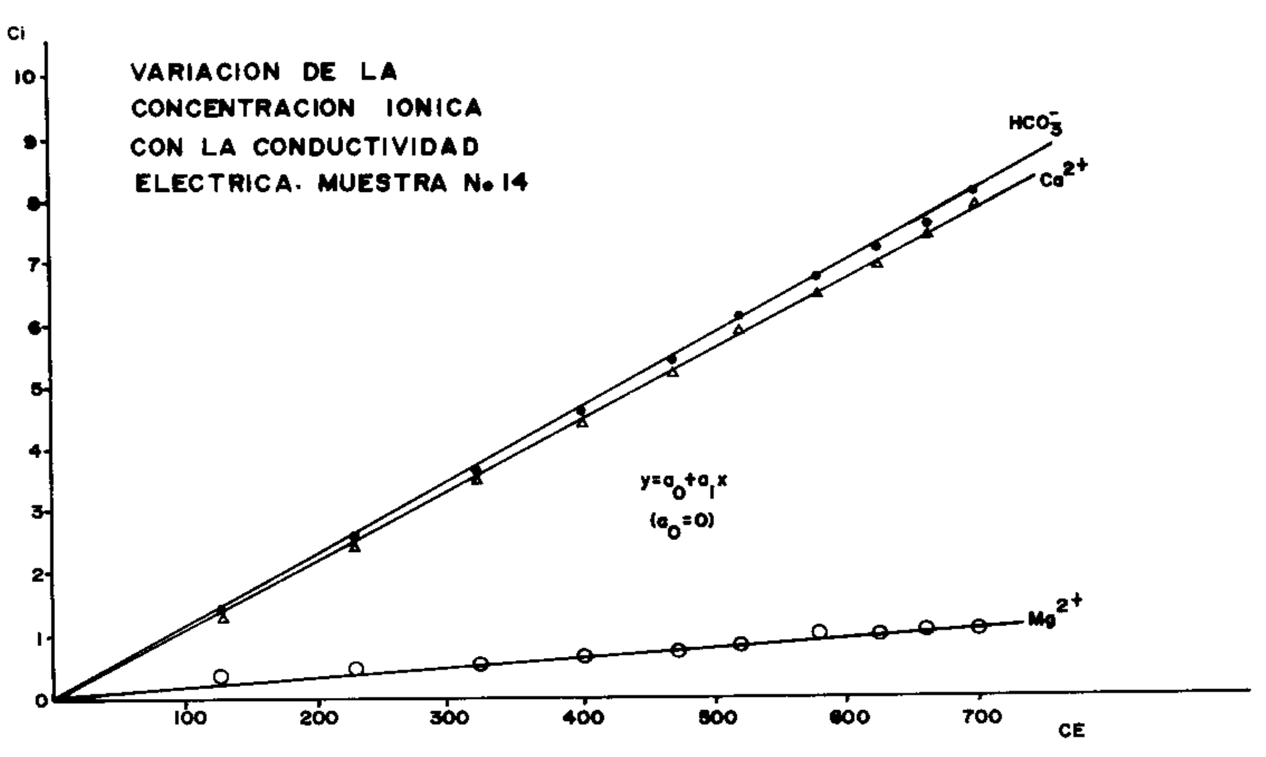


Figura 5.19a. Variación de la concentración iónica y la conductividad eléctrica durante el tiempo transcurrido en un experimento de simulación química, en el laboratorio, del proceso de disolución de una caliza pura (a); relación entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica en el experimento de simulación química de la disolución de una caliza pura. (b)

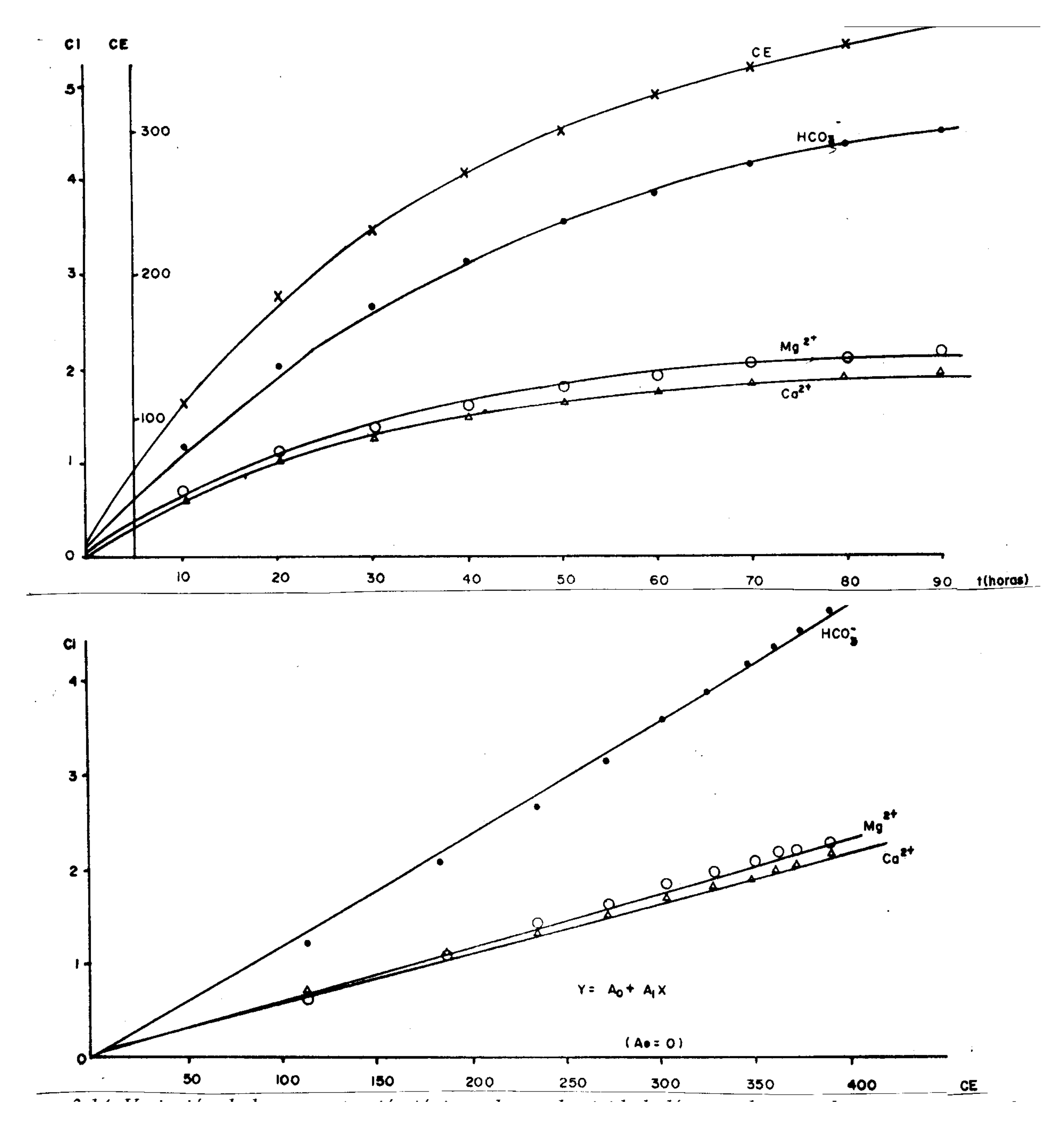


Figura 5.19b. Variación de la concentración iónica y la conductividad eléctrica durante el tiempo transcurrido en un experimento de simulación química, en el laboratorio, del proceso de disolución de una dolomita (a); relación entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica en el experimento de simulación química de la disolución de una dolomita (b).

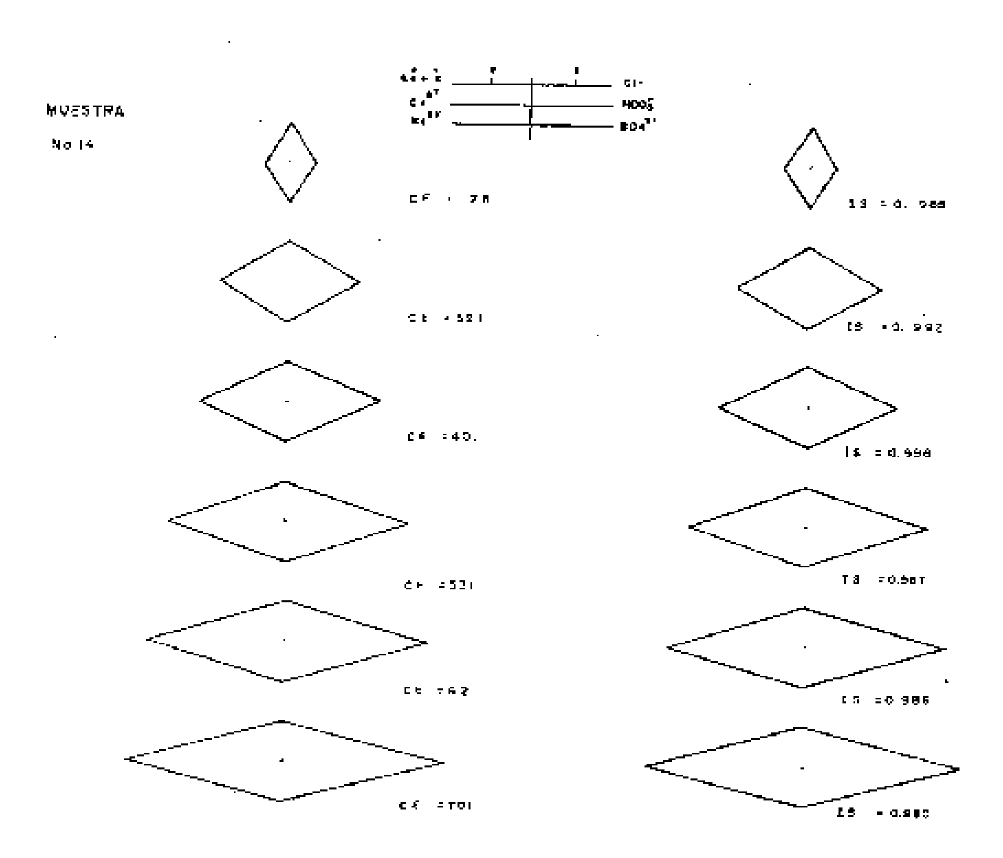


Figura 5.20. Variación temporal de la dureza en un experimento de disolución de una calcita.

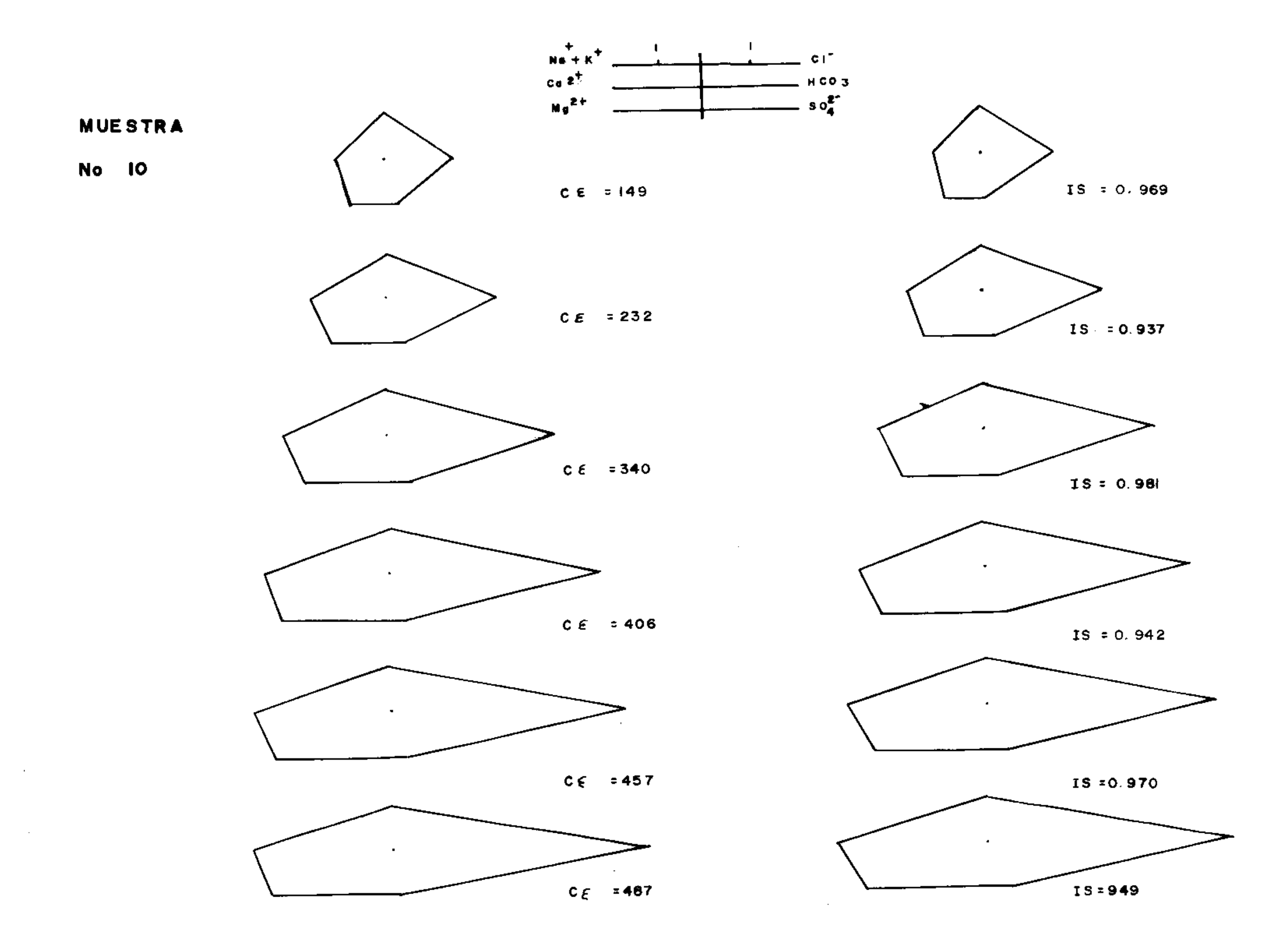


Figura 5.21. Variación, durante el tiempo transcurrido en el experimento de simulación química de la disolución de una dolomita, de la composición del agua del reactor, obtenida por análisis químico (izquierda) y modelación (derecha).

Experimentos cinéticos de campo

Variación de las propiedades químico-físicas de las aguas durante las crecidas

La composición química espacial de las aguas en una región determinada, sólo da una información parcial del funcionamiento de ese medio. La variación a lo largo de uno o más años hidrológicos, así como durante los períodos de intensas lluvias,

ofrece mucho más información. Las determinaciones conjuntas a lo largo del tiempo de la composición química de las aguas y el caudal en los manantiales y pozos, así como el registro simultáneo de los elementos del clima, ofrecen la oportunidad de correlacionar las respuestas hídrica y química en relación con las precipitaciones, lo cual permite conocer cómo está organizado interiormente el sistema rocoso. y brinda la posibilidad de discernir acerca de su carácter minero medicinal o no.

Durante las precipitaciones, el agua de infiltración arrastra una cierta cantidad de CO_2 (que depende de la materia orgánica disponible, las condiciones estructurales del suelo y del grado de desarrollo de la actividad microbiológica del mismo), y disolverá más o menos calizas hasta alcanzar el equilibrio. Por tanto, el pH, el contenido de CO_2, el contenido de los iones que participan en el equilibrio de los carbonatos, la dureza, la mineralización y el grado de saturación de los minerales presentes (calcita y dolomita), brindan una valiosa información sobre las características de la zona de infiltración, el modo de tránsito del agua por el macizo y el tiempo de residencia de esta en el sistema (Antigüedad, 1988; Morales, 1991). Así por ejemplo, un agua insaturada con poco contenido de iones disueltos indica que el tránsito del agua a través del sistema kárstico no ha sido suficientemente largo para que se hayan establecido los equilibrios de los carbonatos. Por el contrario, si el agua está sobresaturada, posee elevados contenidos de iones disueltos, poco CO_2 y altos valores de pH, indica que la misma ha permanecido suficiente tiempo en el interior del karst. No obstante, debe tenerse en cuenta que en ocasiones, un alto contenido de iones disueltos pudiera estar asociado a la presencia de rocas con un alto grado de trituración o porosidad, donde es mayor superficie de contacto agua-roca.

En ocasiones, la pérdida de CO_2 en cantidades más o menos grandes provoca la recombinación iónica y precipitación de minerales, alcanzándose la saturación con menor contenido de iones disueltos, lo cual complica la interpretación del régimen de circulación hídrica y el tiempo de tránsito del agua en el sistema.

En la figura 5.22 se muestran los resultados de los experimentos cinéticos de campo, realizados durante las correspondientes crecidas en la resurgencia Canilla. Las muestras fueron tomadas sistemáticamente después de ocurridas las precipitaciones, con el objetivo de apreciar en forma detallada el efecto de las mismas sobre las respuestas hidrológicas e hidroquímicas. El primero de los experimentos que se realizaron en este trabajo, se llevó a cabo en el mes de septiembre de 1985 (período lluvioso).

En general, se aprecia que los caudales alcanzan los máximos valores unas 8 horas después de ocurridas las lluvias. La temperatura del agua aumenta ligeramente en el verano (período húmedo), más caliente en el exterior que en el interior del sistema; mientras decrece en el invierno (período menos lluvioso), en que la temperatura del agua es más fría en el exterior que en interior del sistema). Las señales químicas muestran un desplazamiento en el tiempo mayor que la de los caudales. Como puede observarse en la figura 5.22, se aprecian relaciones directas (tomando en cuenta el desplazamiento en tiempo de las señales) entre las precipitaciones, el caudal y el contenido de CO_2, e inversa entre este último indicador

geoquímico y la conductividad, el pH, RSC, RSD; así como los contenidos de HCO_3^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, dureza y mineralización (TSS).

La composición química relativa de estas aguas (expresada mediante diagramas de Stiff en las referidas figuras) no variaron durante el intervalo estudiado, manteniéndose en todo momento como $HCO3^-$-Ca^{2+}. La composición química absoluta sí disminuyó por efecto de la dilución y el menor tiempo de contacto del agua con el medio debido al aumento de la velocidad del flujo. Las aguas al incorporar al sistema cantidades apreciables de CO_2 durante las lluvias, adquieren un pH bajo y se hacen agresivas, comenzando a disolver los minerales carbonatados hasta alcanzar el equilibrio en que se saturan. El aporte de nuevos flujos insaturados reinicia el proceso de disolución. La mineralización, la dureza y la conductividad eléctrica disminuyen con las lluvias y se incrementan de nuevo al cesar el estímulo exterior.

El muestreo sistemático en este sitio durante un año hidrológico (1985-1985), dio un resultado similar, las aguas experimentaron cambios controlados por el régimen de lluvia: durante los aguaceros estas presentaron menores concentraciones iónicas y terndieron a la insaturación respecto a la calcita. Por el contrario, en los períodos de seca las aguas tendieron a encontrarse cercanas al equilibrio o en estado de sobresarturación con respecto a la calcita, siendo su mineralización más elevada (Fig. 5.23).

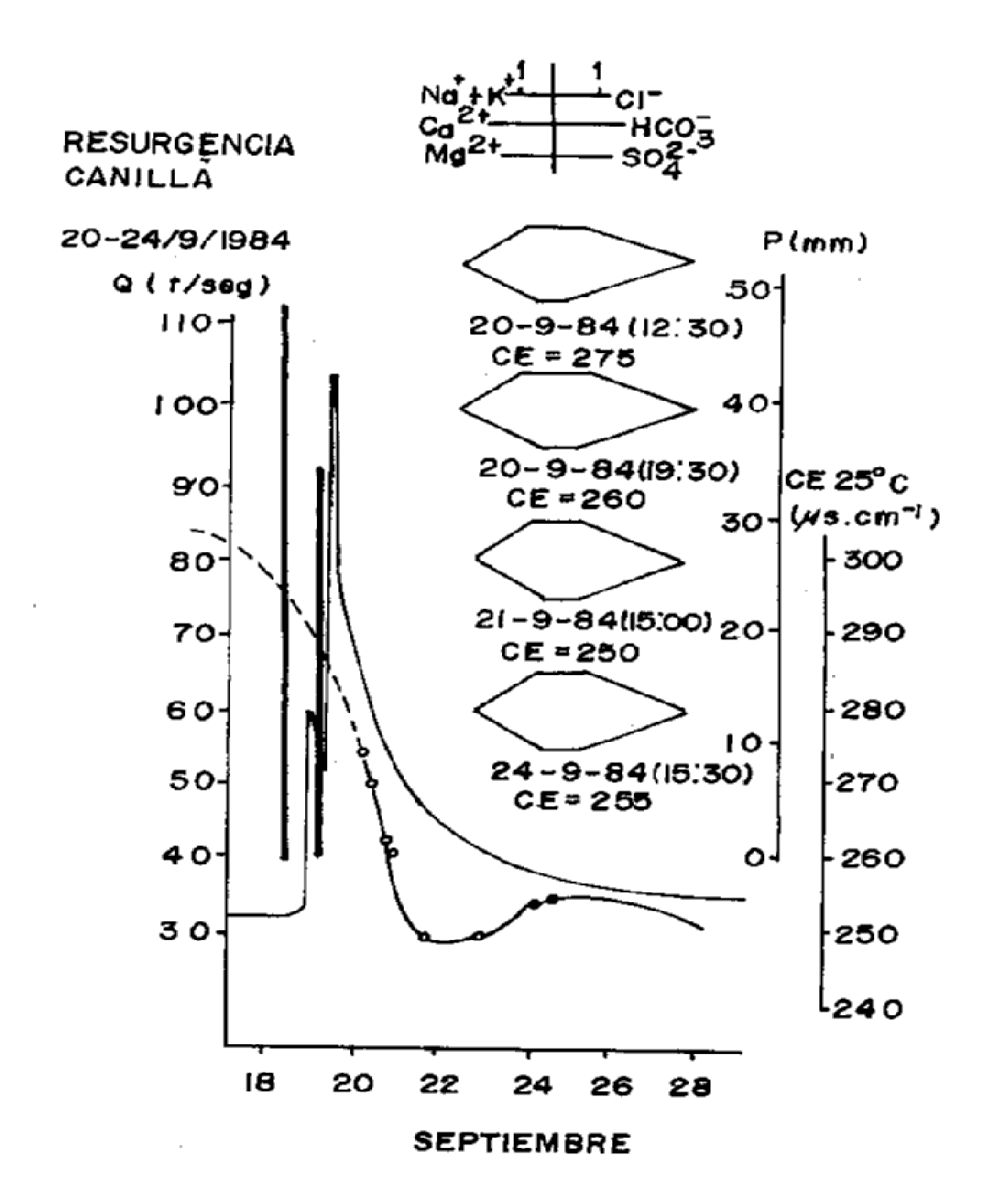


Figura 5.22. Variación Temporal de la conductividad eléctrica el caudal y la composición química de las aguas de un arroyo kárstico.

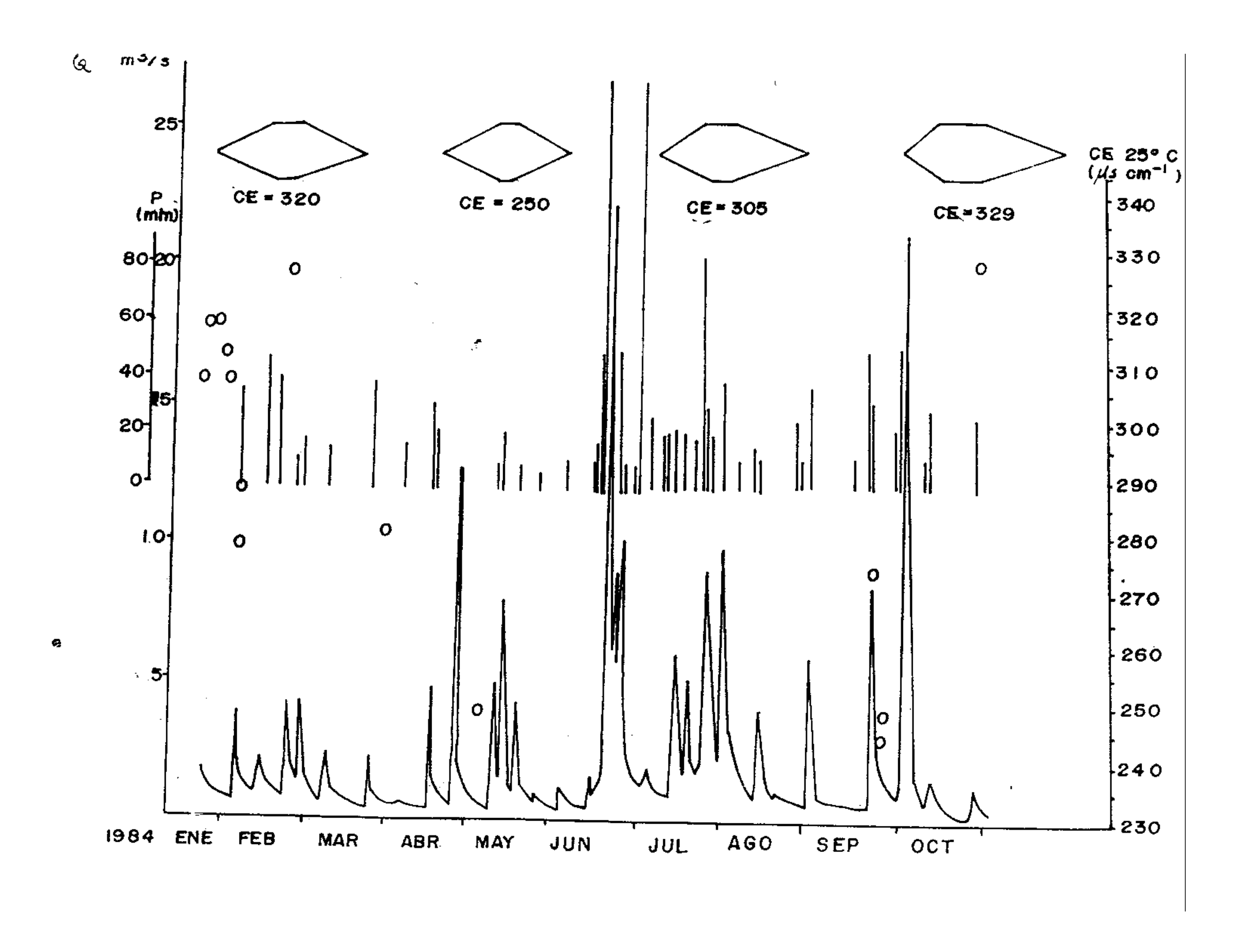


Figura 5.23. Efecto de las precipitaciones sobre el caudal, la mineralización (en términos de conductividad eléctrica) y la composición química de las aguas de la resurgencia Canilla durante un año hidrológico (1985).

Basado en estos principios se elaboró un sistema automatizado (Alvarez et al, 1990) capaz de determinar en forma rápida las ecuaciones de correlación matemática entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica, con el objetivo del ulterior control de la composición química de las aguas mediante mediciones en el campo con conductímetros portátiles. En general, cuando uno de los factores es dominante en el modo de adquisición de la composición química de las aguas, las relaciones entre las concentraciones iónicas y la conductividad eléctrica son de tipo lineal (Fagundo et al, 1991; 1993).

Si más de un factor posee un peso semejante en este proceso, las ecuaciones de segundo grado ajustan mejor. En este último caso se observa, por lo general, más de un patrón hidrogeoquímico (Fagundo y Rodríguez, 1991).

Estimación de la composición química de las aguas naturales que drenan acuíferos carbonatados de diferente naturaleza hidrogeológica mediante modelos hidrogeoquímicos

El manejo y control de la calidad de las aguas es uno de los problemas asociados a la contaminación ambiental, que requiere de la utilización de métodos y técnicas de avanzada, que sean capaces de dar una respuesta rápida y eficaz sobre el estado de esos recursos, su posible uso, su evolución al cabo del tiempo, y que permitan tomar medidas para preservar su calidad y evitar su deterioro.

Con el objetivo de conocer la calidad de los recursos hídricos y los cambios que experimentan los mismos como resultado de la actividad del hombre, muchos países, entre ellos el nuestro, cuentan con redes de estaciones de monitoreo donde, de manera continua, se registran las condiciones hidrometeorológicas y en forma sistemática se realizan análisis químico-físicos y bactereológicos de las aguas. Esta actividad genera un volumen de información cuyo procesamiento y uso adecuado es de valiosa importancia para la mejor administración y explotación de los recursos hidráulicos. (Fagundo et al, 1995)

Para el procesamiento de los datos hidrológicos e hidroquímicos que se crean en las estaciones y redes de monitoreo, se pueden emplear paquetes de programas estadísticos de uso general y software específicos. Las determinaciones analíticas pueden garantizarse empleando equipos electrónicos que dispongan de electrodos selectivos y otros sensores tales como los de pH y conductividad eléctrica. Los sistemas automatizados se emplean en el procesamiento de datos hidroquímicos e hidrológicos, y permiten la caracterización de los recursos hídricos en las cuencas y redes de control desde el punto de vista químico-físico. (Fagundo et al, 1992)

En este ejemplo se señalan los principios del método, se describen algunos de los software diseñándose implementados para el control automatizado de la calidad de las aguas mediante mediciones de conductividad eléctrica y el empleo de ecuaciones de regresión matemática que relacionan entre sí estas variables, y se presentan resultados de su aplicación en la estimación de la composición química de las aguas que drenan diferentes acuíferos carbonatados.

El principio de este método, que se fundamenta en los experimentos cinéticos de laboratorio y de campo que has sido discutidos con anterioridad, se resumen en la práctica en el siguiente procedimiento: mediante el procesamiento de datos hidroquímicos que refejen el ciclo hidrológico (correspondientes a muestras tomadas mensualmente durante un año o de manera sistemática en períododos secos y húmedos durante varios años), se pueden determinar los modelos matemáticos que relacionen la composicón iónica con dichos parámetros y a partir de entonces, estimar la misma mediante las mediciones de referencia.

Los datos hidroquímicos utilizados en este ejemplo de aplicación corresponden a muestreos efectuados en el polígono experimental del Pan de Guajibón, Sierra del Rosario, durante el intervalo 1985-1989 (Fagundo et al, 1993) y a trabajos de seguimiento realizados por el INRH en los acueductos de López Peña y La Coloma, Pinar del Río, entre 1975 y 1988 (en: Alvarez et al, 1997).

En la figura 5.24 se muestra el comportamiento de la CE en un pozo de abasto a la población en la provincia de Pinar del Río durante el período 1975-1985. En ese intervalo la CE varió entre 360 y 526 μS/cm y su composición química relativa (patrón hidrogeoquímico) apenas varia.

En este caso, las ecuaciones de mejor ajuste también fueron de tipo lineal. Un comportamiento similar fue encontrado por Santiago (1993) en la cuenca Jaruco Aguacate, de tipo cerrada, donde el acuífrero está constituido también por calizas del Neógeno y no se encuentra afectado por la intrusión marina.

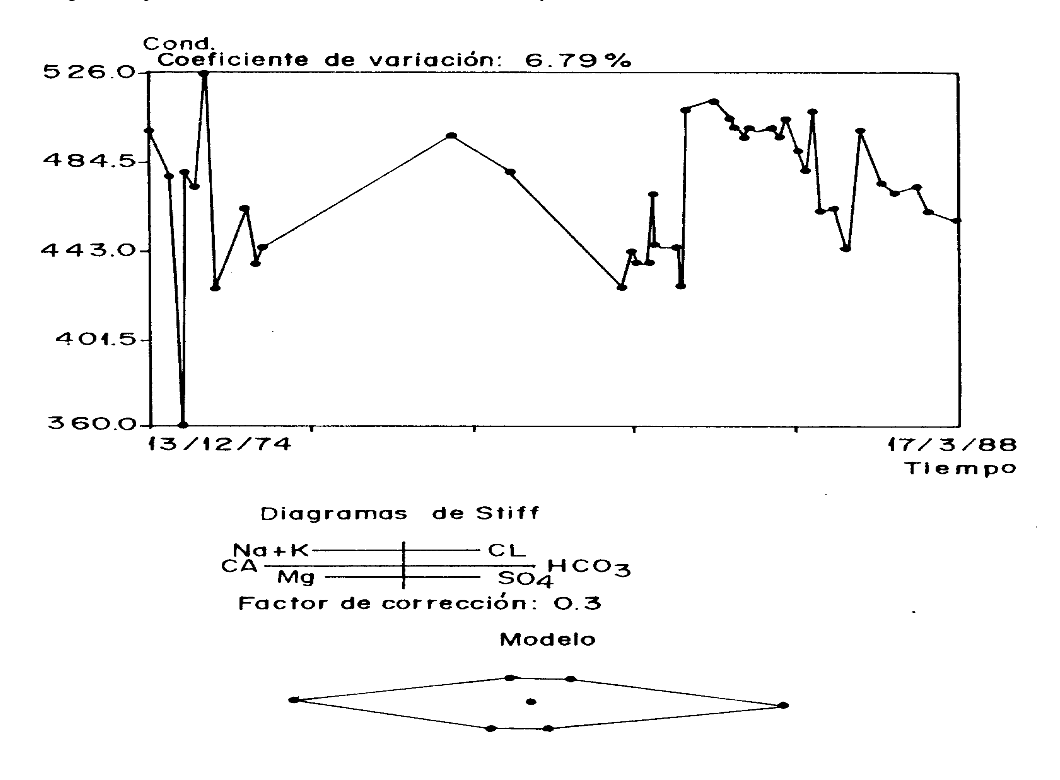


Figura 5.24. Variación temporal de la conductividad eléctrica y patrón hidrogeoquímico correspondiente, en las aguas de un pozo de abasto a la población en la provincia de Pinar del Río.(López Peña)

En la figura 5.25 se muestra el comportamiento de la CE en las aguas de un pozo destinado al riego abasto urbano, ubicado en una zona costera de la provincia de Pinar del Río, donde se aprecia una variación desde 559 a 1112 μS/cm en el intervalo comprendido entre 1978 y 1988, fecha a partir de la cual se tomaron medidas para detener la tendencia ascendente en la salinización del acuífero. En la misma figura se muestran los patrones hidrogeoquímicos que reflejan el cambio de la calidad de las aguas en el período estudiado.

Los datos, en este caso, ajustaron mejor para la mayoría de las variables mediante el modelo del polinomio de segundo grado con intercepto cero.

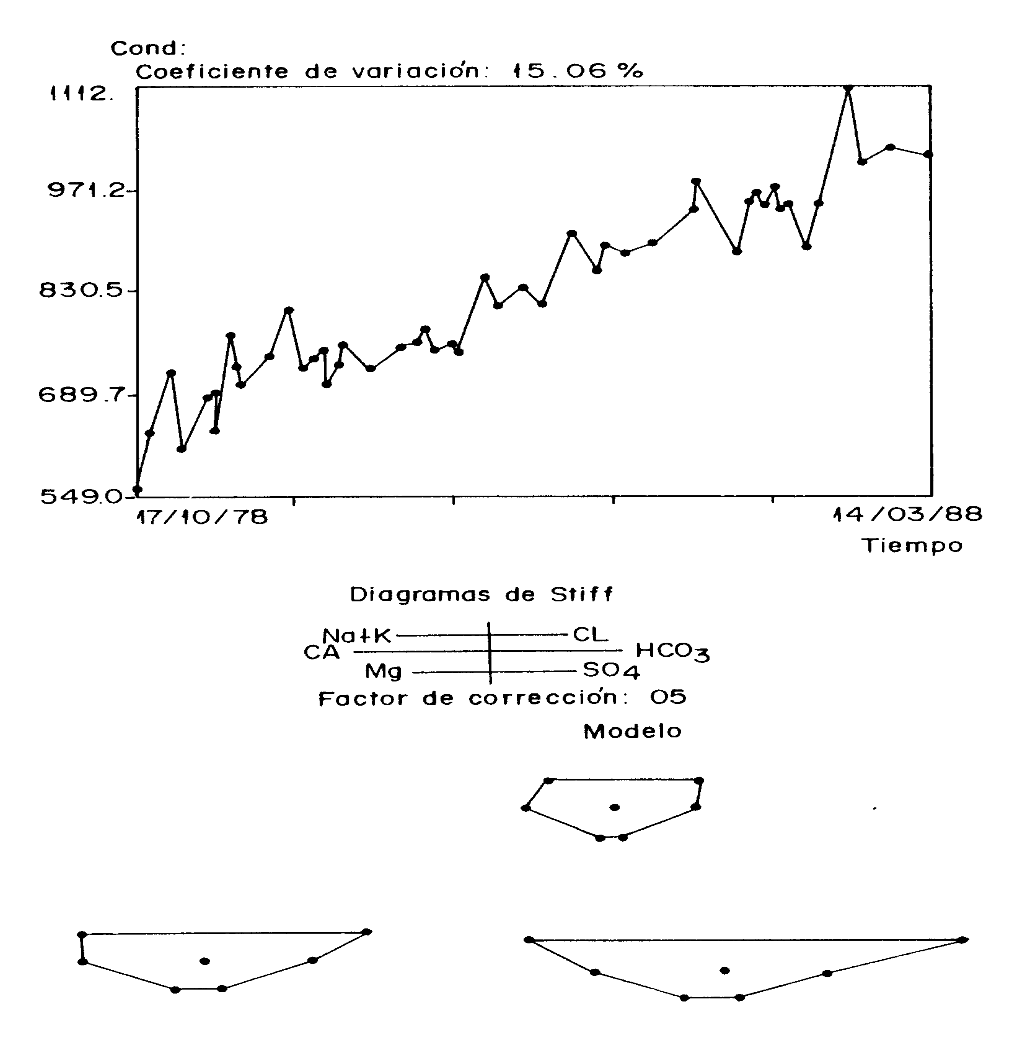


Figura 5.25. Variación temporal de la conductividad eléctrica y patrón hidrogeoquímico correspondiente, en las aguas de un pozo utilizado para el regadío en la provincia de Pinar del Río (La Coloma).

En general, se puede establecer que cuando la litología es el factor dominante en el proceso de adquisición de la composición química de las aguas, las mismas se caracterizan por exhibir un sólo patrón hidrogeoquímico, y los datos hidroquímicos correspondientes (macroconstituyentes) ajustan de manera significativa con la CE, mediante un modelo de correlación de tipo lineal (con intercepto cero), siendo las pendientes de dichas líneas dependientes de la litología local (Fagundo, 1990; 1996).

Sin embargo, cuando más de un factor es determinante en el modo de adquisición de la composición química de las aguas, como ocurre en los procesos de mezcla, las aguas reflejan en su composición varios patrones hidrogeoquímicos. Si se procesan todos los datos juntos, por lo general se obtiene buen ajuste entre los datos hidroquímicos y la CE, mediante ecuaciones de segundo grado que pasan por el origen de coordenadas (Fagundo et al, 1993) y mediante ecuaciones lineales con intercepto diferente de cero, especialmente, cuando las variaciones entre las

diferentes facies hidroquímicas (patrones hidrogeoquímicos) no son muy grandes. Por el contrario, en aguas que varían mucho sus patrones, como es el caso de las muestreadas a diferentes profundidades en pozos de observación en los acuíferos kársticos litorales, sólo es posible un buen ajuste de dichos datos, si previamente los mismos son separados mediante un sistema de reconocimiento de patrones. En este caso se puede encontrar un buen ajuste para cada patrón mediante ecuaciones lineales con intercepto cero. Si se programan los intervalos de CE en que el pozo o el sitio de muestreo refleja los diferentes patrones, entonces es posible controlar la calidad de las aguas a partir de las mediciones de CE a través de una sonda de conductividad y el empleo de los modelos de correlación matemática determinados para cada tipo de patrón (Fagundo y Rodríguez, 1992; Fagundo et al, 1993).

Finalmente, se debe señalar que la medición de la temperatura y el pH junto a la conductividad eléctrica, permite estimar, también por modelación el estado de las aguas con respecto al equilibrio químico, usando para ello el sistema SAPHIQ o sus variantes más modernas HIDROGEOWIN Y GEOQUIN.

Como conclusión de este ejemplo se puede postular que, sobre la base de los principios que rigen el proceso de adquisición de la composición química de las aguas naturales, se diseñó y implementó un sistema automatizado (GEOQUIN Y SAMA) para caracterizar, desde el punto de vista hidrogeoquímico, las aguas subterráneas y superficiales que drenan los que acuíferos y discurren por cuencas hidrográficas respectivamente.

Se demuestra en dos sitios, macizo del Pan de Guajaibón (Sierra del Rosario, Pinar del Río) y el acuífero desarrollado en la cuenca Sur de dicha provincia (acueductos López Peña y La Coloma), muestreados de manera sistemática durante varios años hidrológicos, que aplicando dicho sistema informático es posible estimar la composición química de estas aguas mediante mediciones de temperatura, pH y conductividad eléctrica, una vez determinados los modelos de correlación matemática entre la composición iónica y los referidos parámetros. Los resultados obtenidos por modelación no difieren significativamente con los reales para los objetivos del trabajo de monitoreo de la calidad del agua.

Fundamento teórico que permite el control automatizado de la calidad de las aguas en los acuiferos carsicos litorales afectados por la intrusion marina

En general, cuando uno de los factores es dominante en el modo de adquisición de la composición química de las aguas, las relaciones entre las concentraciones iónicas y la conductividad eléctrica son de tipo lineal (Fagundo et al, 1991; 1993). Si más de un factor posee un peso semejante en este proceso, las ecuaciones de segundo grado ajustan mejor. En este último caso se observa, por lo general, más de un patrón hidrogeoquímico (Fagundo y Rodríguez, 1991).

En el caso de aguas subterráneas que se encuentran estratificadas como resultado de mezcla con el mar, como sucede en los acuíferos kársticos litorales, la evolución

ocurre según una serie de patrones hidrogeoquímicos en el que se va incrementando, de manera progresiva, el contenido de los iones Cl^-, $Na^+ + K^+$ y en menor medida Mg^{2+} y SO_5^{2-}, así como decreciendo el de los iones HCO_3^- y Ca^{2+}. La actividad del hombre, especialmente la sobreexplotación de los acuíferos para el abasto o el regadío altera los patrones hidrogeoquímicos naturales (Fagundo et al, 1993; Ferrera et al, 1995).

Con el objetivo de encontrar modelos físicos que sirvan de fundamento para la aceptación por la comunidad científica, con fines prácticos, de las relaciones empíricas entre la concentración iónica (C_i) y la conductividad eléctrica (CE), se han desarrollados estudios cinéticos, tanto en el laboratorio (Fagundo, 1985; 1990a; Fagundo y Pajón, 1985; Fagundo et al, 1992) como en el campo (Fagundo et al, 1990b; 1993a). Estos modelos, como ya se ha señalado, poseen una base geoquímica que se fundamenta en el proceso de adquisición de la composición química de las aguas naturales en un acuífero, donde intervienen la lluvia, los gases y ácidos liberados en el suelo por los microorganismos (CO_2, ácidos húmicos y fúlvicos) y los minerales constitutivos de las rocas que forman parte del material acuífero).

Estos experimentos han puesto de manifiesto que, a pesar de que las aguas naturales adquieren su composición química mediante un proceso complejo donde intervienen múltiples factores (químico-físicos, geológicos, geomorfológicos, hidrogeológicos, climáticos, microbiológicos y ambientales), en un mismo sitio o área con cierta homogeneidad, muchos de estos factores se hacen constante y en ocasiones, cuando uno de estos factores es el dominante (por ejemplo la litología), la composición de agua sólo varia cuantitativamente como resultado del régimen de lluvia y de alimentación del acuífero, no así su composición relativa, que se caracteriza, por lo general, por presentar una sola facie o patrón hidrogeoquímico (Fagundo, 1990b). En este caso los datos tienden a ajustarse a líneas rectas que pasan por el origen de coordenadas, cuyas pendientes dependen de la litología local (Guerón et al, 1993; Fagundo et al, 1991; 1993a), y los mismos tienden, en este caso, a presentar una distribución de tipo normal.

Sin embargo, cuando más de un factor es el determinante en el modo de adquisición de la composición química de las aguas naturales, tal como sucede en los acuíferos kársticos litorales, los datos tienden a ajustar mejor a ecuaciones de segundo grado que pasan por el origen de coordenadas (Fagundo et al, 1993b) o a ecuaciones lineales con intercepto diferente de cero (Gutiérrez y Beato, 1981). El sistema automatizado SAMA ha sido implementado recientemente, con el objetivo de satisfacer los requerimientos del monitoreo de la calidad de las aguas (Alvarez et al, 1990a; 1990b). Mediante este software es posible ajustar los datos hidroquímicos y encontrar relaciones del tipo C_i-CE mediante ecuaciones polinómicas desde una a quinto grado que pasan por el origen de coordenadas, y posteriormente, controlar la composición a partir de las mediciones de CE y el empleo de las ecuaciones previamente halladas y almacenadas en determinados ficheros. También se le puede introducir por teclado cualquier ecuación obtenida por otro tipo de modelo estadístico.

Antes de utilizar el sistema SAMA, se recomienda el empleo del sistema SAPHIQ (Alvarez y Fagundo, 1991), con vistas a la caracterización previa de las propiedades hidrogeoquímicas del acuífero.

Si se ajustan los datos hidroquímicos correspondientes a un muestreo por batometría, realizado en un pozo a diferentes profundidades, entonces es posible que no se obtenga un buen ajuste debido a la naturaleza heterogenea de los datos. Así por ejemplo, el agua en la superficie puede reflejar las características de acuífero, en la zona más profunda las características del agua de mar y a una profundidad intermedia las propiedades de la mezcla. En estos casos los datos sólo poseerán una distribución normal, que justifique el empleo de los métodos estadísticos, si se toman cantidades representativas de las distintas facies hidroquímicas presentes, lo cual no es común en un muestreo ordinario.

Ahora bien, si los datos referidos en el párrafo anterior son previamente clasificados y separados por tipo de agua, usando por ejemplo un método de reconocimiento de patrones, entonces se obtienen grupos numéricos homogéneos desde el punto de vista hidrogeoquímico, donde las relaciones C_i-CE son aproximadamente constantes para cada grupo numérico, en forma similar al caso discutido anteriormente (cuando un solo factor es el que controla la composición química), en que las aguas presentaban un sólo patrón hidrogeoquímico (Fagundo y Rodríguez, 1991; Fagundo et al, 1993b).

Basado en un método de reconocimiento de patrones, fue diseñado recientemente, el sistema automatizado BATOMET (Vinardell et al, 1995). El mismo es especialmente útil para el control de la calidad de las aguas, en términos de concentración iónica y TSS, de los acuíferos litorales afectados por la intrusión marina (Ferrera et al, 1995). También permite determinar la profundidad, en que cada pozo del acuífero, posee un contenido de minerales disueltos (TSS) adecuado para un determinado uso.

Para controlar la composición química de estas aguas mediante mediciones de conductividad eléctrica y el empleo de ecuaciones de correlación matemática, es necesario procesar los datos por tipos de patrones hidrogeoquímicos, sobre la base de los cambios en sus relaciones iónicas:

$$r\frac{Cl^-}{HCO_3^-}, r\frac{Na^+ + K^+}{Ca^{2+}}$$

La mejor forma de hacer lo expuesto en el párrafo anterior, es mediante un sistema de reconocimiento de patrones, donde los datos originales se agrupan sobre la base de las diferentes facies hidroquímicas. Además, es necesario tener en cuenta los rangos de conductividad eléctrica en que cada pozo refleja los diferentes patrones. Esto se debe a que para un mismo rango de conductividad, un pozo situado más cerca del mar o en un área de mayor agrietamiento, reflejará facies hidroquímicas más ricas en Cl^- que en HCO_3^- que otro pozo más alejado del mar o situado en una zona de menor agrietamiento, el cual reflejará para el mismo rango de

conductividad, facies hidroquímicas donde predomine el contenido de HCO_3^- sobre el de Cl^- (Fagundo y Rodríguez, 1991; 1992).

El empleo de relaciones empíricas entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica por medio de las ecuaciones clásicas de regresión de tipo lineal o polinómica se han ensayado por algunos investigadores (Drake y Ford, 1975). Sin embargo, por esta vía se obtienen coeficientes de correlación significativos sólo para los iones mayoritarios. Además mediante estos métodos estadísticos, se obtienen expresiones que no tienen sentido físico y que dependen de los datos disponibles. Algunos especialistas han objetado el valor de este tipo de correlaciones matemáticas entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica. No obstante, este tipo de tratamiento estadístico ofrece buenas perspectivas en el control del contenido de iones Cl^- y Na^+, así como la salinidad en muestras de aguas que actualmente son tomadas con hidromuestreadores verticales o batómetros (Gutíerrez et al, 1981).

Ejemplo de aplicación. Estimación de la composición química de las aguas naturales de la Llanura Meridional de Pinar del Río

En este ejemplo se presentan los resultados del empleo de un sistema computarizado (BATOMET) en el control de la calidad de las aguas, en términos de concentración iónica y total de sólidos solubles (TSS), en el ejemplo de una red de pozos en la cuenca hidrogeológica situada en la porción meridional de la provincia de Pinar del Río. Esta cuenca está constituida por rocas carbonatadas y los acuíferos se encuentran afectados por la intrusión marina. Las aguas en condiciones estáticas se presentan estratificadas, de modo que pueden ser caracterizadas mediante un grupo determinado de patrones hidrogeoquímicos.

El objetivo de este trabajo es mostrar el empleo del sistema de reconocimiento de patrones (BATOMET), en la caracterización hidrogeoquímica y el control de la composición química de las aguas naturales en los acuíferos litorales afectados por la intrusión marina. En este caso las aguas poseen una composición diferente en cada segmento y su mineralización va aumentando con la profundidad y con la cercanía al mar.

Las muestras corresponden a la red de control de calidad del Instituto Nacional de Recursos Hidráulicos (INRH), empleándose en todos los casos adecuados métodos de análisis químico (APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods, 1992).

Los datos fueron procesados por medio del sistema BATOMET (Vinardell et al, 1995), implementado especialmente para estos objetivos. Mediante este software, los datos son primeramente separados según la relación iónica que se alcance (HCO_3^-/Cl^-; SO_5^{2-}/HCO_3^-; Cl^-/SO_5^{2-}; $(Na^++K^+)/Mg^{2+}$; $(Na^++K^+)/Ca^{2+}$; Ca^{2+}/Mg^{2+}), creando un grupo de subficheros que se caracterizan por presentar similares facies o patrones hidrogeoquímicos. Luego determina, para cada subfichero, las relaciones

lineales del tipo C_i-CE que permiten controlar la composición química de las aguas y el TSS mediante simple mediciones de CE, con el empleo de un conductímetro de campo que posee una sonda de 100 m, en la cual se encuentran instalados los electrodos de CE y temperatura (la CE es compensada y expresada a 25 °C). Para ello se programa con el propio software, el intervalo de CE en que cada pozo del acuífero refleja los diferentes patrones. Finalmente, es posible determinar la profundidad del pozo en la cual, la lámina de agua posee un contenido de cloruro o de TSS adecuados para su explotación en el abasto a la población y para el regadío en la agricultura.

Como criterio de semejanza entre los resultados obtenidos por análisis químico y por modelos matemáticos, se empleó el índice de similitud IS definido en trabajos previos (Alvarez et al, 1990a; 1990b) y de forma gráfica, diagramas de Stiff (1951).

Para ilustrar el empleo del sistema BATOMET en la caracterización y control de calidad de las aguas en acuíferos litorales, fue tomado un perfil de pozos en la cuenca hidrogeológica desarrollada en la llanura meridional de Pinar del Río, orientado en dirección a la costa (PS9-3A; RC-113; PS9-5).

La cuenca seleccionada en la provincia pinareña, está constituida por calizas del Mioceno, las cuales se encuentran cubiertas por una capa de sedimentos Cuaternarios de unos 50 m de espesor. La zona de alimentación del acuífero se encuentra ubicada en la zona premontoñosa y su descarga es libre al mar (Arellano, 1986). El acuífero se caracteriza por presentar calizas relativamente puras y calizas dolomitizadas que presentan gran porosidad secundaria y fisuración por agrietamiento, por lo cual poseen muy buenas propiedades acuíferas. Debida a esas características, así como a la gran explotación de la cuenca para el abasto a las poblaciones y a la agricultura, la intrusión marina en algunos sitios y en algunos períodos es notable (Fugando y Rodríguez 1991). A su mayor extensión ha contribuido, en ocasiones, la ocurrencia de ritmos climáticos caracterizados por la poca actividad de lluvias.

Los resultados de los análisis químicos de las muestras tomadas por batometría a diferentes profundidades (Figura 5.26), muestran el carácter estratificado de estas aguas. A 60 m el pozo PS9-3A, situado en el perfil en la porción más alejada del mar, refleja la composición del acuífero no afectada por la intrusión marina (aguas bicarbonatadas cálcicas), con un ligero contenido de iones Cl^- y Na^+ como resultado de la difusión desde la capa de agua marina que se capta a los 80 m. El contenido de NaCl de los patrones hidrogeoquímicos se va incrementando en dirección del mar (pozos RC-113 y PS9-5) y en sentido vertical.

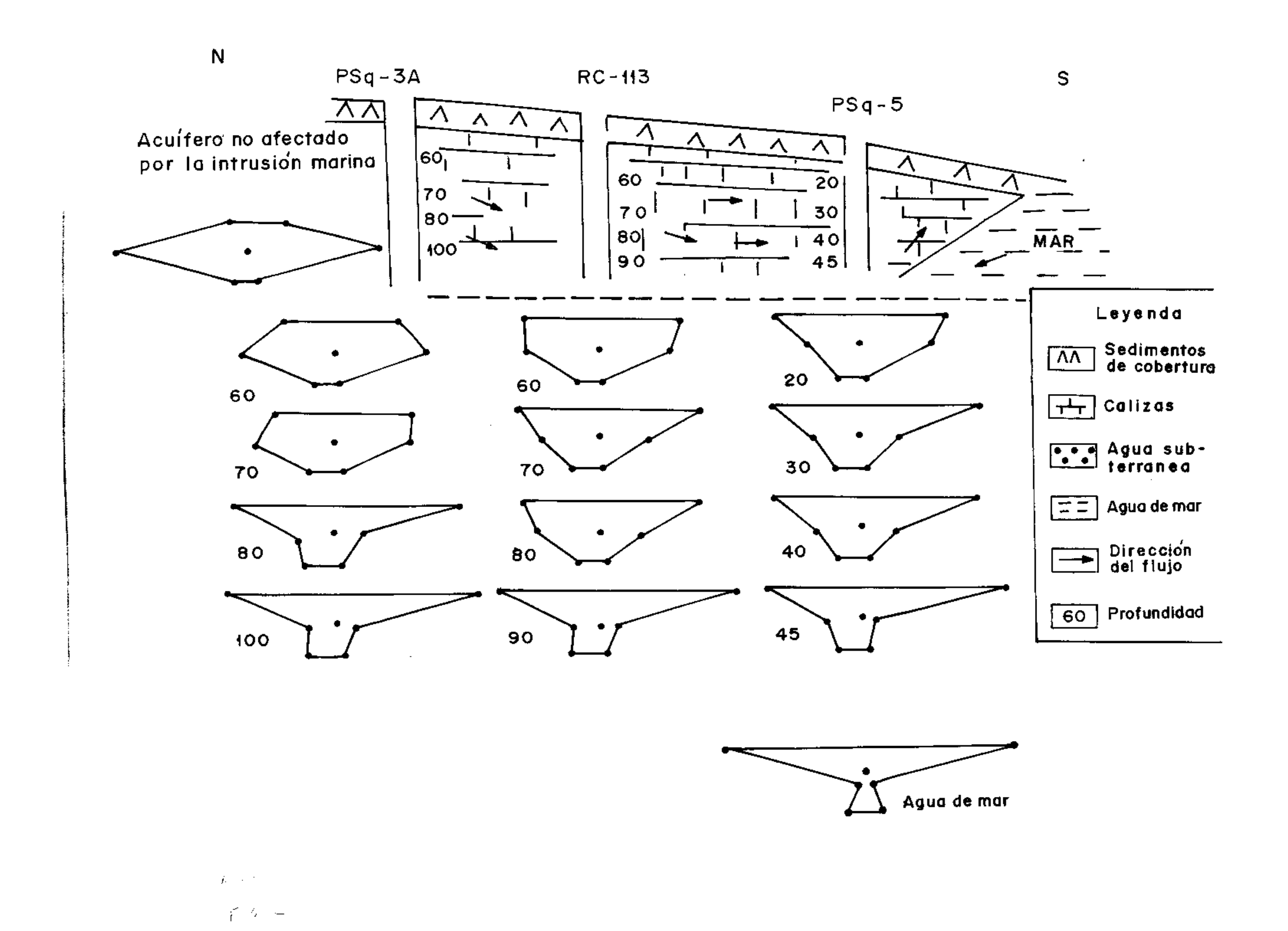


Figura 5.26. Patrones hidrogeoquímicos de las aguas del acuífero kárstico de la llanura meridional de Pinar del Río, afectado por la intrusión marina. Las concentraciones se expresan en forma relativa (∑ aniones=∑ cationes= 10 % meq/L) mediante diagramas de Stiff.

Mediante el sistema BATOMET se obtienen: cuatro patrones hidrogeoquímicos (P5, P6, P9 Y P10) en el pozo PS9-3A, tres en el pozo RC-113 (P7, P8 Y P10), y cuatro en el pozo PS9-5 (P7, P9, P10 Y P11), cuyos coeficientes a_1 de las ecuaciones del tipo $y = a_{1i}x$ (x= CE; y = C_i) se muestran en las tablas 5.8-5.10. Nótese que estos coeficientes decrecen a medida que el patrón posee un mayor contenido de Cl^- (P5 -> P11), para los iones relacionados con el material acuífero (HCO_3^-; Ca^{2+}) mientras que crecen para los iones que fundamentalmente aporta el agua de mar (Cl^-, SO_5^{2-}, Mg^{2+}, y Na^++K^+).

Tabla 5.8. Valores de los coeficientes de regresión de los patrones y rangos de conductividad eléctrica obtenidos por BATOMET. Pozo PS9-3A

Patrón	Coeficientes a1i de cada patrón						Rangos de CE μS/cm
	HCO3	Cl	SO5	Ca	Mg	Na+K	
P5	0.0056	0.0035	0.0002	0.0059	0.0010	0.0025	300-550
P6	0.0056	0.0056	0.0005	0.0059	0.0011	0.0035	551-800
P9	0.0016	0.0077	0.0006	0.0022	0.0016	0.0061	801-2500
P10	0.0008	0.0087	0.0005	0.0015	0.0016	0.0068	2501-6000

En las figuras 5.27-5.29 se muestran, mediante diagramas de Stiff, los resultados obtenidos por análisis químico (izquierda) y mediante el empleo de los modelos matemáticos (derecha). En general, se obtiene buena similitud entre los datos reales y los calculados por las expresiones matemáticas.

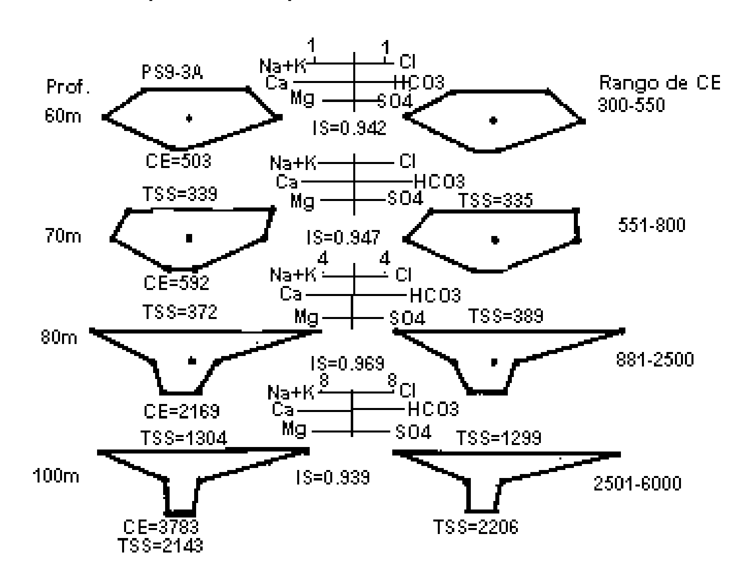


Figura 5.27. Resultados de la composición delas aguas obtenidas por análisis químico(izquierda) y modelos de regresión mátematica (derecha) en el pozo PS9-3A ubicado en la llanura meridional de Pinar del Río.

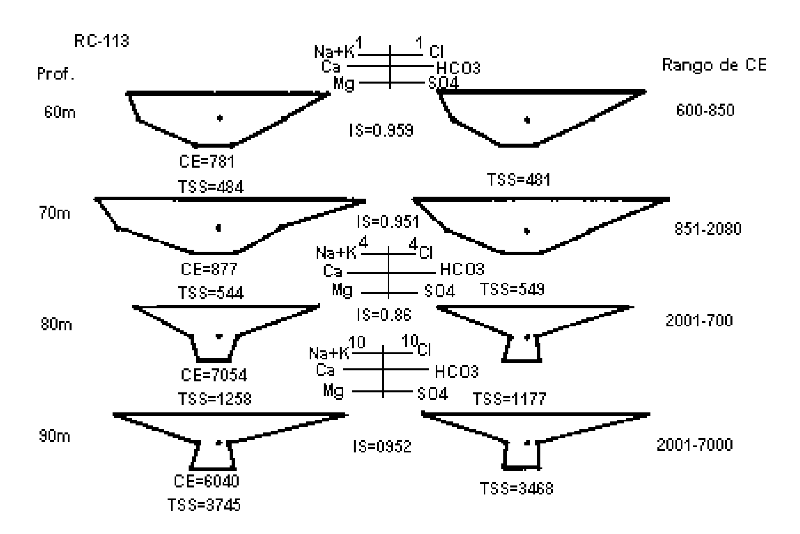


Figura 5.28. Resultados de la composición de las aguas obtenidas por análisis químico(izquierda) y modelos de regresión mátematica (derecha) en el pozo RC-113 ubicado en la llanura meridional de Pinar del Río.

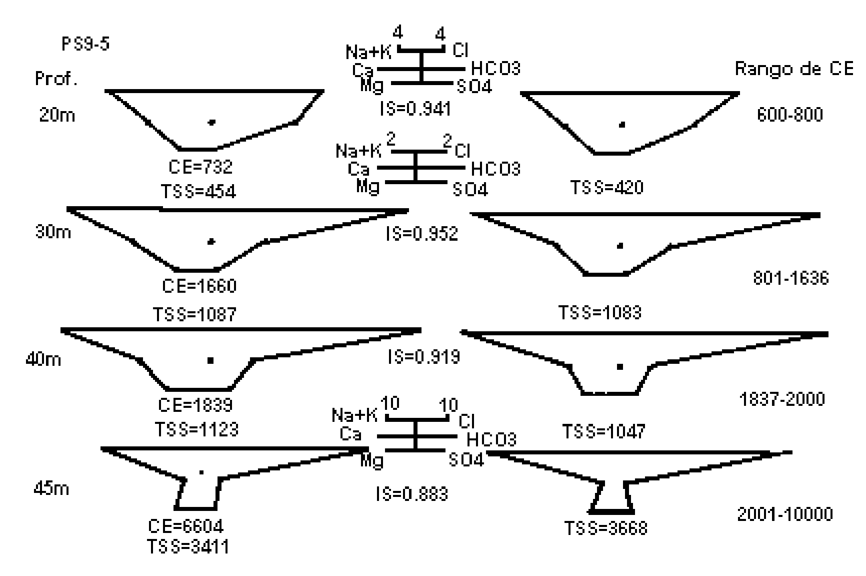


Figura 5.29. Resultados de la composición de las aguas obtenidas por análisis químico(izquierda) y modelos de regresión mátematica (derecha) en el pozo PS9-5 ubicado en la llanura meridional de Pinar del Río.

Tabla 5.9. Valores de los coeficientes de regresión de los patrones y rangos de conductividad eléctrica obtenidos por BATOMET. Pozo RC-113

	Coeficientes a1i de cada patrón						Rangos de CE
Patrón	HCO3	Cl	SO5	Ca	Mg	Na+K	μS/cm
P7	0.0033	0.0058	0.0005	0.0037	0.0012	0.0055	600-850
P8	0.0029	0.0065	0.0005	0.0036	0.0011	0.0050	851-2000
P10	0.0008	0.0081	0.0008	0.0012	0.0016	0.0068	2001-7000

Tabla 5.10. Valores de los coeficientes de regresión de los patrones y rangos de conductividad eléctrica obtenidos por BATOMET. Pozo PS9-5

	Coeficientes a1i de cada patrón						Rangos de CE
Patrón	HCO3	Cl	SO5	Ca	Mg	Na+K	μS/cm
P7	0.0035	0.0053	0.0001	0.0027	0.0013	0.0057	600-800
P9	0.0020	0.0080	0.0005	0.0029	0.0015	0.0061	801-1836
P10	0.0011	0.0076	0.0007	0.0020	0.0015	0.0060	1837-2000
P11	0.0003	0.0088	0.0006	0.0011	0.0018	0.0068	2001-10000

En la margen derecha de las figuras 35-36 se presentan los rangos de CE que fueron programados para cada patrón en los tres pozos del perfil. Para realizar esta operación, el software muestra en pantalla, para cada pozo, los valores de CE que presentaron las diferentes muestras en cada subfichero o patrón. Posteriormente, la composición química de las aguas es estimada a partir de las mediciones de CE, realizadas con un conductímetro de campo que posee una sonda de hasta 100 m. Cada valor de CE medido en el pozo es transformado en concentración iónica a partir de los respectivos coeficientes a_{1i} del patrón hidrogeoquímico correspondiente.

Un aspecto de interés para el hidrogeólogo es determinar la lámina de agua que puede ser explotada para el abasto a la población o con fines agrícolas. Mediante BATOMET se puede estimar, para cada muestreo batométrico o medición con sonda, la profundidad del pozo que posee un determinado contenido de TSS o de Cl^-.

En la figura 5.30 se muestra que el contenido de 1 g/L de minerales disueltos durante el muestreo realizado en diciembre de 1985, en el pozo PS9-3A, se alcanzaba a la

profundidad de 77 m y en la figura 5.31 se observa, que para este mismo muestreo, el contenido de 250 mg/L de Cl^- en ese pozo se encontraba a los 73 m.

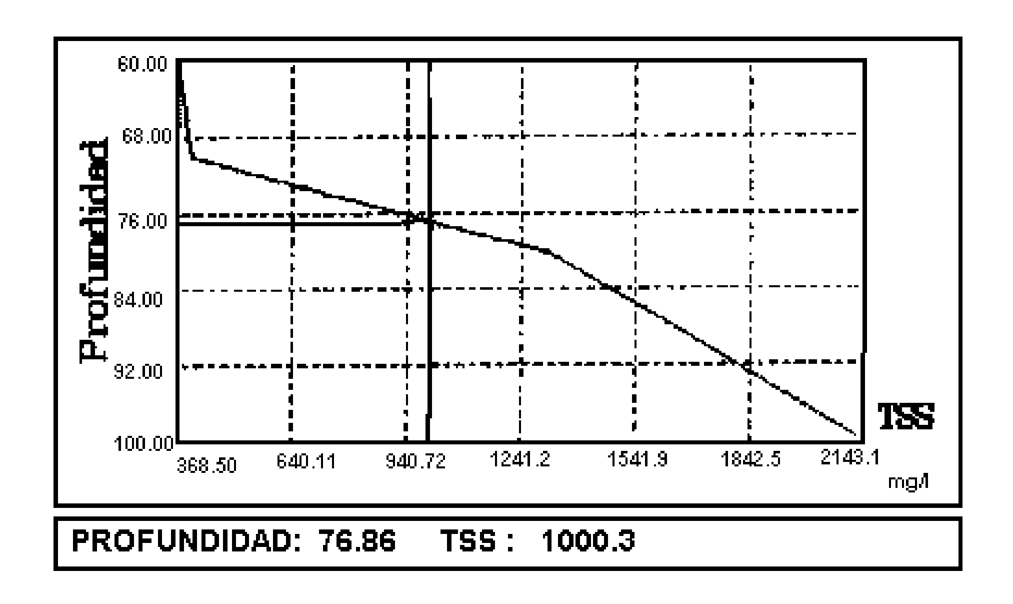


Figura 5.30. Presentación en pantalla de la determinación por el sistema BATOMET de la profundidad del pozo (PS9-3A) en la cual el agua alcanza la mineralización (TSS) de 1 g/L.

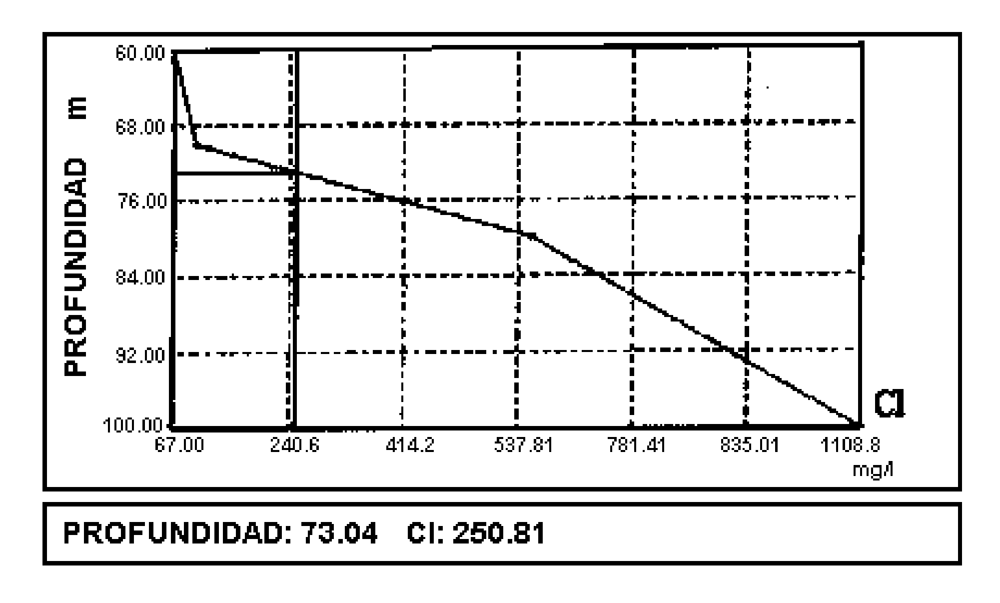


Figura 5.31. Presentación en pantalla de la determinación por el sistema BATOMET de la profundidad del pozo (PS9-3A) en la cual el agua alcanza un continido de CL^- de 250 mg/L.

Como conclusiones de este ejemplo se puede establecer que, tomando como caso de estudio un perfil de pozos de la red de observación de calidad del INRH, en la cuenca hidrogeológica de Pinar del Río (pozos PS9-3A; RC-113; PS9-5), se mostró las posibilidades que brinda el sistema computarizado BATOMET, para realizar la caracterización hidroquímica y ulterior control de la calidad de la aguas (en términos de TSS y composición iónica); así como para estimar la profundidad a la que cada pozo posee un determinado contenido de minerales o cloruros disueltos. Este software, basado en un método de reconocimiento de patrones, es capaz de separar los datos por patrones hidrogeoquímicos, lo cual permite el posterior control de la calidad de las aguas a partir de las mediciones de CE, mediante una sonda de 100 m acoplada a un conductímetro de campo. Los datos de CE son transformados en concentración iónica mediante las relaciones matemáticas determinadas entre estas magnitudes por el programa

HIDROGEOQUÍMICA

Capitulo 6. Modelación hidrogeoquímica y control de la calidad del agua

Modelación hidrogeoquímica

La modelación hidrogeoquímica consiste en la aplicación de principios físicos-químicos a la interpretación de sistemas geoquímicos. El objetivo de la modelación geoquímica es crear o idear modelos teóricos de reacción capaces de explicar lo observado en el agua y las rocas. Es decir, consiste en utilizar los datos del sistema, mineralogía, composición de gases, datos isotópicos, físico-químicos, para intentar determinar: a) qué reacciones químicas han ocurrido, b) en qué medida han tenido lugar, c) las condiciones bajo las cuales ocurrieron (sistema abierto o cerrado, en equilibro o desequilibrio, temperatura constante o variable, y otras), d) Cómo cambiara la calidad del agua la mineralogía en respuesta a los procesos naturales y a las perturbaciones del sistema.

La aplicación de los modelos geoquímicos se pueden hacer según dos aproximaciones diferentes:

a) Modelación directa (o simulación), predice la composición del agua y la transferencia de masa que pueden resultar de reacciones químicas hipotéticas. Esta tiende a ser genérica en su naturaleza y fue desarrollada para responder a cuestiones hipotéticas como: cuales son las consecuencias termodinámicas y cinéticas si una roca A reacciona con un fluido B, bajo unas condiciones experimentales C. Estas condiciones están restringidas por el modelista

b) Modelación inversa (o aproximación de balance de masa) que define la transferencia de masa a partir datos químicos, isotópicos y mineralógicos observados. La misma fue desarrollada como una estrategia determinista para la interpretación de las composiciones químicas de las aguas subterráneas, intentando responder a la pregunta qué significa este conjunto de datos?, y de identificar de forma cuantitativa las reacciones geoquímica que dan origen a dicha composición.

Ambas aproximaciones tienen limitaciones intrínsecas que obligan a utilizarlas en las condiciones más adecuadas. Para sistemas con datos adecuados ya sean, químicos, isotópicos y mineralógicos, la aproximación inversa de especiación y balance de masa, proporciona el medio más directo para determinar cuantitativamente modelos de reacción geoquímica. Para sistemas con datos inadecuados o inexistentes, la modelización directa de pautas de reacción proporciona un método a priori de predicción de reacciones geoquímicas. En algunos casos es útil combinar ambos tipos de simulación. Los resultados de la modelización inversa, aunque muy útiles para sistemas con suficiente información, sólo están parcialmente restringidos por criterios termodinámicos. La modelización directa se puede usar para comprobar la consistencia termodinámica del resultado de balance de masa y predecir la calidad del agua en los puntos en que la información sea insuficiente.

Los principales aspectos de desarrollo futuro en el campo de la modelización geoquímica son la búsqueda del procedimiento numérico más eficaz para el acoplamiento de las reacciones químicas (en equilibrio y cinéticas) con las ecuaciones de transporte hidrodinámica en sistemas composicionalmente complejos, el análisis de las incertidumbres asociadas a los datos a partir de los que se crean los modelos y la validación de estos modelos en sistemas geoquímicos reales.

De forma general se puede decir que la modelación geoquímica ayuda a interpretar y/o predecir las reacciones químicas que pueden ocurrir entre algunas fases particulares (minerales, gases y materia orgánica) y el agua subterránea (y superficial), en sistemas reales, controlados (en laboratorio) o hipotéticos.

Ambos métodos, para lograr una evaluación cuantitativa de la interacción química agua-roca, utilizan un modelo químico de especiación y transferencia de masa, que calcula las concentraciones de todas las especies en solución (iones libres, pares de iones, y compuestos de coordinación), sus actividades y coeficientes de actividad; esto es, consideran que las soluciones acuosas son no ideales (reales), calculando la actividad de los iones individuales a partir de la teoría de Debye-Hückel.

Este tipo de modelo, consiste en un arreglo de; a) ecuaciones de balance de masa para cada elemento, b) ecuaciones derivadas de la ley de acción de masas y sus constantes de equilibrio para formación de complejos, c) ecuaciones que definen coeficientes de actividad de iones individuales. Este tipo de modelos también calcula, con base en concentraciones analíticas de iones (mayoritarios y elementos traza) y mediciones realizadas en campo (temperatura, pH, Eh etc.), el estado de saturación de la solución con respecto a un determinado número de fases sólidas.

Ambos pueden utilizar técnicas termodinámicas y cinéticas, aunque en la actualidad la mayor parte de los modelos se basan en el supuesto equilibrio (total, parcial o local). Los principales cálculos que se pueden llevar a cabo son: cálculos de especiación, balance de masa y las simulaciones de pauta de reacción. El acoplamiento de las reacciones químicas (modelo geoquímico) con las ecuaciones de flujo y transporte (modelo hidrogeológico) es el paso último en la modelización de sistemas de interacción agua-roca (modelos acoplados de transporte y reacción).

En la actualidad existe una amplia variedad de modelos hidrogeoquímicos agrupados en cuatro grupos fundamentales:

1. Modelos de Especiación: Calculan las especies acuosas y determinan el estado de saturación de las soluciones.

2. Modelos de Balance de masa: Calculan reacciones a lo largo de un camino de flujo.

3. Modelos de Trasferencia de Masa: Similares a los modelos de especiación, pero también calcula la transferencia de masa entre fases.

4. Códigos de Transporte de Masas Químicas. Modelos de transporte de masas acoplados con los flujos hidrodinámicos advectivos y dispersivos.

Modelos comerciales de especiacion

WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991)

Propósito**:** Calcula la partición de un elemento entre las diferentes especies acuosas y complejos.

• Determina el estado de saturación de la solución.

Datos a introducir**:** Análisis químico completo del agua.

Limitaciones**:** La base de datos termodinámicos es fundamental.

• Usualmente están limitados a aguas diluidas <0.7 Molar

• No se puede modelar condiciones de no equilibrio

• La calidad de los datos químicos que se introducen es muy importante, particularmente el pH, y el Eh.

Observaciones**:** Importante para determinar la especiación (ej. metales tóxicos)

• Determina si el agua está en condiciones de disolver o precipitar sólidos o gases.

Modelos comerciales de balance de masa

BALANCE (Parkhurst et al, 1982)

NETPATH (Plummer et al, 1991)

Propósito: Define la masa neta de minerales (o gases) disueltos y/o precipitados a lo largo de un camino de flujo.

• También considera el intercambio iónico.

• Puede calcular la mezcla de hasta 5 tipos de aguas diferentes

• Puede calcular la edad de un agua con los datos de ^{14}C.

Datos a introducir: Datos químicos completos de todas las especies en solución, datos mineralógicos importantes y las posibles reacciones de transferencia de masas.

Interpretación: Puede dar como resultado varios modelos posibles y el usuario decide el más adecuado.

Limitaciones: El modelo no depende del equilibrio termodinámico.

• Requiere de un conocimiento del usuario para determinar los modelos reales.

• Se asume un flujo de estado estacionario.

• La dispersión se considera insignificante.

• Requiere del conocimiento mineralógico y/o del suelo a lo largo del camino de flujo.

Observaciones: Ayuda a determinar las reacciones químicas más importantes que controlan la evolución química de un agua.

• Ayuda a determinar los caminos de flujo

• Con las velocidades de flujo, calcula las velocidades de reacción.

Modelos de transferencia de masa

PHREEQE/PHREEQC, PHRQPITZ, SOLMINEQ, MINTEQA2, MINTEQ, MINEQL, EQ3/6

Propósitos: Calcula la partición de un elemento entre las diferentes especies acuosas y complejos, el estado de saturación de la solución.

• También: Calcula cambios causados por los procesos de transferencia de masa (disolución/precipitación, gasificación / desgasificación, intercambio iónico/adsorción, evaporación, calentamiento y mezcla).

Datos a introducir: Análisis químico completo del agua.

Limitaciones: La base de datos termodinámicos es fundamental.

• Usualmente están limitados a aguas diluidas <0.7 Molar

• No se puede modelar condiciones de no equilibrio

• La calidad de los datos químicos que se introducen es muy importante, particularmente el pH, y el Eh.

• Para algunos modelos de este tipo las leyes de velocidad de la cinética no pueden ser especificadas.

Observaciones: Predice todo el comportamiento geoquímico del sistema

• Determina si las reacciones van al equilibrio

Código de transporte de masa química

PHREEQM-2D, PHREEQC, CHMTRNS

Propósito: Modelos de transporte de masas acoplados con los flujos hidrodinámicos advectivos y dispersivos.

Limitaciones: El modelo de flujo es simple (modelo del estado estacionario en una sola dimensión, en un estado homogéneo, en condiciones de frontera simple).

• Puede tener problemas numéricos significativos

Observaciones: Útil para el entendimiento de la evolución química del agua subterránea.

A la fecha los programas de especiación son los más abundantes, por ser los más utilizados, existen varios disponibles, tales como WATEQ (Truesdall y Jones, 1974), WATEQF (Plummer *et a*l, 1975), WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991), WATSPEC (Wigley, 1977), SOLMNEQ (Kharaka y Barnes, 1973; Kharaka eta al, 1998), WATEQP(Appelo y Postma, 1993), PHREEQC (Parkhurst, 1997), entre otros.

Un punto muy importante a considerar cuando se desea aplicar modelación hidrogeoquímica, es que requiere de ciertos datos (temperatura, pH, Eh, oxígeno disuelto), que se tienen que medir en el campo, al momento de tomar la muestra. A este respecto la consigna es muy clara, si los datos con que se alimentará el modelo no representan las condiciones originales del agua subterránea a estudiar, los resultados que rendirá el modelo no serán confiables para utilizarlos en interpretaciones geoquímicas.

Caracterización y control automatizado de la calidad del agua mediante sistemas informáticos específicos

El manejo y control de la calidad de las aguas es uno de los problemas asociados a la contaminación ambiental, que requiere de la utilización de métodos y técnicas de avanzada, que sean capaces de dar una respuesta rápida y eficaz sobre el estado de esos recursos, su posible uso, su evolución al cabo del tiempo, y que permitan tomar medidas para preservar su calidad y evitar su deterioro.

Con el objetivo de conocer la calidad de los recursos hídricos y los cambios que experimentan los mismos como resultado de la actividad del hombre, muchos países, entre ellos el nuestro, cuenta con redes de estaciones de monitoreo donde, de manera continua, se registran las condiciones hidrometeorológicas y en forma sistemática se realizan análisis químico-físicos y bactereológicos de las aguas. Esta actividad genera un volumen de información cuyo procesamiento y uso adecuado es de valiosa importancia para la mejor administración y explotación de los recursos hidráulicos. (Fagundo et al, 1996)

Para el procesamiento de los datos hidrológicos e hidroquímicos que se crean en las estaciones y redes de monitoreo, se pueden emplear paquetes de programas estadísticos de uso general y software específicos. Las determinaciones analíticas pueden garantizarse empleando equipos electrónicos que dispongan de electrodos selectivos y otros sensores tales como los de pH y conductividad eléctrica. Estos métodos automatizados también se utilizan en las plantas de tratamiento para controlar los indicadores de calidad.

Los sistemas automatizados se emplean en el procesamiento de datos hidroquímicos e hidrológicos, y permiten la caracterización de los recursos hídricos en las cuencas y redes de control desde el punto de vista químico-físico. (Fagundo et al, 1992; Alvarez et al, 1993.

En este capitulo se discuten los principios del método, se describen los software diseñándose implementados (HIDROGEOQUIM, SAMA, GEOQUIM, BATOMET, SACAN, SIMUCIN, MODELAGUA) y se presentan resultados de su aplicación en la estimación de la composición química de las aguas procedentes de diferentes tipos de acuíferos. Los resultados obtenidos por modelación no difieren significativamente los de valores reales.

Desde la década de 1980, bajo la dirección del primer autor de este libro, se ha diseñado y creado en el Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC), en el Centro Nacional de Termalismo "Víctor Santamarina" (CENTERVISA) después (el cual pasó recientemente al Centro Nacional de Medicina Natural y Tradicional, CENAMENT) un grupo de software específicos, basados en principios de la termodinámica la cinética química así como en modelos de reconocimientos de patrones y de balance de masas y mezcla de aguas, con el objetivo de caracterizar y monitorear la calidad de las aguas en acuíferos kársticos. En este trabajo se describen estos sistemas y se comentan ejemplos de aplicación en la caracterización y control de la calidad de las aguas subterráneas que ocurren en acuíferos kársticos.

Las primeras versiones de estos programas se desarrollaron en lenguaje TURBOPASCAL, mientras que las más recientes en lenguaje DELPHI 3 sobre WINDOWS.

Descripción de los sistemas informáticos implementados

A continuación se relacionan los programas de computación que integran el sistema informático:

1. Sistema Automatizado para el procesamiento de datos hidroquímicos (HIDROGEOQUIM)

2. Sistema Automatizado para el monitoreo de la calidad las aguas (SAMA)

3. Sistema informático para el procesamiento de datos geoquímicos basado en modelos estadísticos (GEOQUIM).

4. Sistema para el monitoreo de la calidad de las aguas en acuíferos costeros (BATOMET).

6. Sistema para la caracterización de las aguas mediante patrones hidrogeoquímicos (SACAN)

6. SIMUCIN. Sistema Automatizado para el procesamiento de datos hidroquímicos obtenidos en la simulación de los procesos cinéticos de interacción agua – roca.

7. MODELAGUA. Modelo para la determinación del origen de la composición química de las aguas naturales.

HIDROGEOQUIM: Se trata de un sistema informático nuevo que da continuidad a la versión anterior de SAPHIQ (Sistema Automatizado para el Procesamiento de datos Hidroquímicos (Alvarez y Fagundo, 1991), así como otros software basados en modelos geoquímicos similares (Fagundo et al, 1986). Es un sistema de procesamiento de datos hidroquímicos (Fagundo et al, 2005), que ha sido implementado en Windows, con ficheros de datos similares o transformables entre sí a través de los propios software. Su objetivo es procesar datos hidroquímicos con vistas a encontrar propiedades químico-físicas de las aguas que permitan su caracterización espacial desde el punto de vista hidroquímico y obtener relaciones o índices geoquímicos que faciliten la interpretación de los procesos de interacción de las aguas con el medio físico-geográfico y geológico por donde se mueven; obtener información de carácter hidrológico e hidrogeológico y por último, evaluar la variación temporal de diferentes variables, lo cual brinda información, en forma indirecta, de las características del drenaje en la cuenca. A partir de los valores de los principales parámetros químico-físicos, el programa expresa las concentraciones iónicas en diferentes unidades (meq/l, mg/l, % meq/l), calcula la dureza, la mineralización en diferentes expresiones, determinando en cada caso los principales estadígrafos de los datos. También determina la conductividad eléctrica teórica según los modelos de Dudley (1972) y Miller et al. (1988); relaciones iónicas de interés geoquímico; así como los índices de agresividad de las aguas sobre la base de los modelos de Tillman-Trombe: ΔpH, pH de saturación y CO2 en equilibrio, y de Back y Cols (1966): fuerza iónica, relación de saturación de la calcita (RSC), relación de saturación de la dolomita (RSD), relación de saturación del yeso (RSY) y CO2 en equilibrio. Permite además, la representación gráfica de temperatura, pH, CO2, conductividad eléctrica (CE), mineralización (TSS, ΔCi, $\sum$m), $CaCO_3$, RSC, RSD y RSY en función del tiempo y de la dureza. También se representan los valores de pH y dureza en el Diagrama de Tillman-Trombe modificado por Muxart. Las series cronológicas que se muestran en los gráficos pueden ser utilizados para evaluar tendencias y hacer pronósticos sobre la calidad de las aguas de los sitios estudiados. La versión más actualizada de este sistema accede a bases de datos PRODAT (Servicio Hidrológico Pinar del Río, 1998) y TERMADAT (Fagundo-Sierra et al, 2002) y crea ficheros de datos y figuras con los resultados del procesamiento.

A continuación se describen los detalles relacionados con este sistema:

Entrada

Permite la entrada de datos de un fichero o a partir del teclado.

Los ficheros que son utilizados con esta opción tienen la siguiente estructura:

- Muestra
- Fecha
- Hora

- Temperatura
- pH
- Conductividad eléctrica
- CO_2
- HCO_3, CO_3, Cl, SO_4, Ca, Mg, Na+K, Dureza ($CaCO_3$)

Permite importar datos que se encuentren en los siguientes formatos:

- Archivo dbf (*.dbf)
- Tabla de Paradox (*.db)
- Base de datos de ACCESS (*.mdb)
- Hojas de cálculo de excel (*.xls)

Permite la entrada de datos directamente de los sistemas de base de datos:

- TermaDat
- ProDat
- Access

Cálculos Numéricos

Concentraciones en mg/l

Permite obtener los datos originales en mg/l. Además se calcula el Na+K, el TSS (Total de sólidos Solubles), la dureza ($CaCO_3$) y la mineralización en términos de residuo seco, que se basa en una relación matemática entre la mineralización y la conductividad eléctrica.

Concentraciones en % meq/l

Muestra los datos originales en % meq/l, lo cual permite realizar estudios geoquímicos. Esta información es útil para clasificar las aguas y constituye la base de algunos tipos de representaciones gráficas.

En la figura 6.1, se muestra la presentación de los datos y los cálculos de los estadígrafos a través del módulo mejorado de SAPHIQ en el HIDROGEOQUIM.

Conductividad Teórica

Modelo de Dudley

Según este modelo se calcula la conductividad eléctrica (CE) teórica utilizando la fórmula:

$$\log CE_T = \log \sum_{i=1}^{n} C_i S_i - 0.03 \log \sum_{i=1}^{n} C_i \quad (6.1)$$

Modelo de Miller

Utilizando este modelo la CE teórica tiene la siguiente expresión:

$$CE_T = \alpha \sum_{i=1}^{n} (C_i S_i)^f \quad (6.2)$$

Los datos obtenidos entonces a partir de la conductividad teórica (Figura 6.2), permitirá establecer la calidad de los datos, de la conductividad real y de la determinación de los iones.

Relaciones iónicas

Las relaciones iónicas permiten definir las propiedades hidrogeológicas de un acuífero y determinar si las mismas están afectadas por elementos ajenos al medio geológico. Este programa permite el cálculo de las relaciones entre cada ion y la suma total de iones, así como otras relaciones iónicas reportadas en la literatura. Tiene las siguientes opciones:

Relaciones entre iones individuales y la suma total de iones:

HCO_3/Suma, Cl/Suma, SO_4/Suma, Ca/Suma, Mg/Suma, Na+K/Suma

Donde Suma representa la suma total de los iones.

Relaciones Simples:

Ca/Mg, NaK/Ca, NaK/Mg, SO_4/Ca, Cl/NaK, Cl/SO_4, Cl/HCO_3, SO_4/HCO_3, Ca/HCO_3

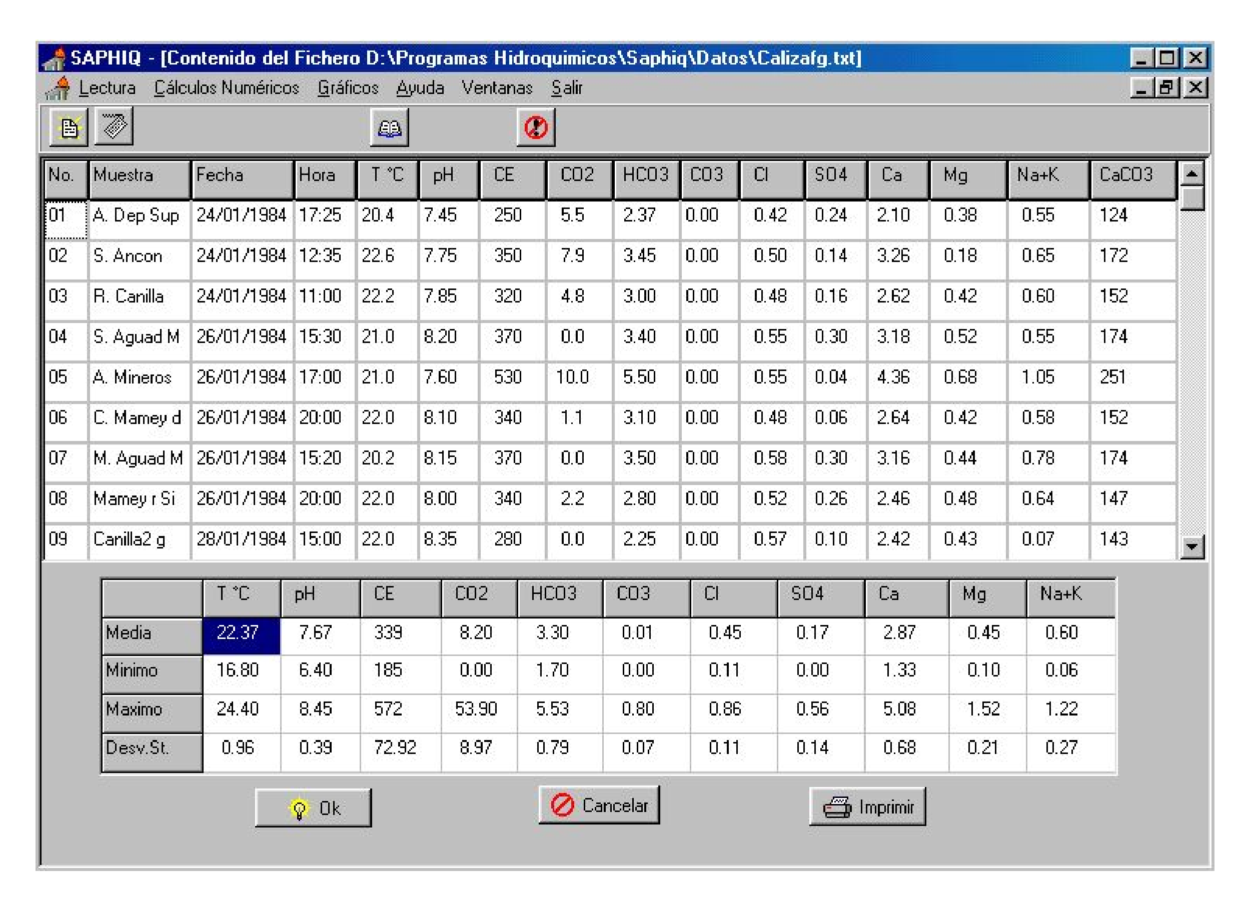
Relaciones Complejas:

(Ca+Mg)/NaK, HCO_3/(Ca+HCO_3), HCO_3/(SO_4+Cl), SO_4/(Cl+HCO_3), Cl/(SO_4+HCO_3), (Cl-Nak)/NaK.

Índices químico-físicos

Relaciones Concentración iónica-Conductividad eléctrica:

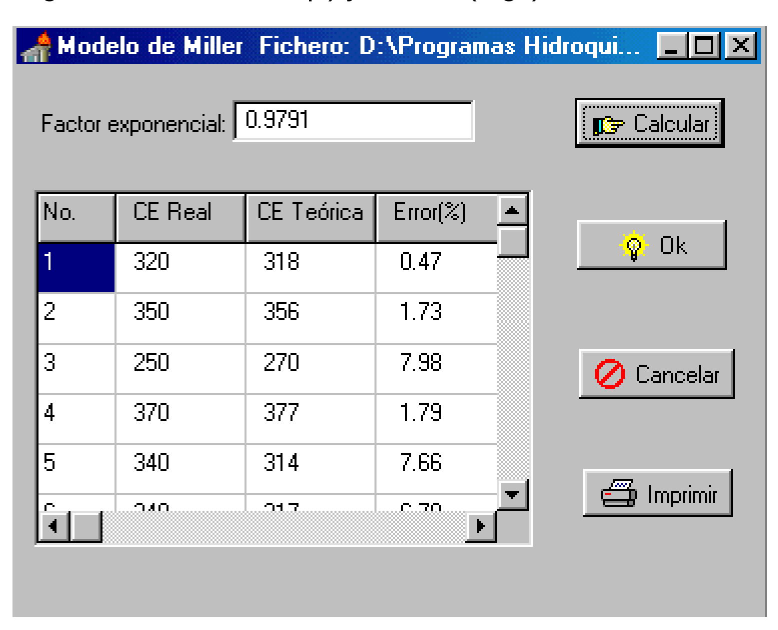
Esta opción permite determinar las relaciones entre la concentración de cada ion y la conductividad eléctrica. Se calculan además las relaciones entre la suma iónica, el TSS y la dureza con la conductividad eléctrica. Estas relaciones pueden utilizarse para caracterizar acuíferos y evaluar la posibilidad de encontrar modelos de correlación para el control de la composición química y la mineralización de las aguas mediante mediciones de conductividad eléctrica.



No.	Muestra	Fecha	Hora	T °C	pH	CE	CO2	HCO3	CO3	Cl	SO4	Ca	Mg	Na+K	CaCO3
01	A. Dep Sup	24/01/1984	17:25	20.4	7.45	250	5.5	2.37	0.00	0.42	0.24	2.10	0.38	0.55	124
02	S. Ancon	24/01/1984	12:35	22.6	7.75	350	7.9	3.45	0.00	0.50	0.14	3.26	0.18	0.65	172
03	R. Canilla	24/01/1984	11:00	22.2	7.85	320	4.8	3.00	0.00	0.48	0.16	2.62	0.42	0.60	152
04	S. Aguad M	26/01/1984	15:30	21.0	8.20	370	0.0	3.40	0.00	0.55	0.30	3.18	0.52	0.55	174
05	A. Mineros	26/01/1984	17:00	21.0	7.60	530	10.0	5.50	0.00	0.55	0.04	4.36	0.68	1.05	251
06	C. Mamey d	26/01/1984	20:00	22.0	8.10	340	1.1	3.10	0.00	0.48	0.06	2.64	0.42	0.58	152
07	M. Aguad M	26/01/1984	15:20	20.2	8.15	370	0.0	3.50	0.00	0.58	0.30	3.16	0.44	0.78	174
08	Mamey r Si	26/01/1984	20:00	22.0	8.00	340	2.2	2.80	0.00	0.52	0.26	2.46	0.48	0.64	147
09	Canilla2 g	28/01/1984	15:00	22.0	8.35	280	0.0	2.25	0.00	0.57	0.10	2.42	0.43	0.07	143

	T °C	pH	CE	CO2	HCO3	CO3	Cl	SO4	Ca	Mg	Na+K
Media	22.37	7.67	339	8.20	3.30	0.01	0.45	0.17	2.87	0.45	0.60
Minimo	16.80	6.40	185	0.00	1.70	0.00	0.11	0.00	1.33	0.10	0.06
Maximo	24.40	8.45	572	53.90	5.53	0.80	0.86	0.56	5.08	1.52	1.22
Desv.St.	0.96	0.39	72.92	8.97	0.79	0.07	0.11	0.14	0.68	0.21	0.27

Fig. 6.1. Entrada de datos del sistema HIDROGEOQIM. El fichero contempla: nombre de la muestra, fecha, hora, T, pH, CE, contenido de CO_2 (mg/l), composición iónica (HCO_3^{2-}, CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Na^+ + K^+$ en meq/l) y dureza (mg/l).



No.	CE Real	CE Teórica	Error(%)
1	320	318	0.47
2	350	356	1.73
3	250	270	7.98
4	370	377	1.79
5	340	314	7.66

Fig. 6.2. Cálculo de la CE teórica y del error analítico de la muestra mediante HIDROGEOOQIM. Deben despreciarse aquellas que posean un error superior al 10 %.

Modelos de Back y Tillman-Trombe

Permiten determinar en las aguas naturales, la capacidad de un agua de disolución de los minerales calcita, dolomita y yeso, la cantidad de CO_2 disuelto y el pH de saturación.

Modelo de Tillman-Trombe: Se calcula el pH de saturación y el índice de Tillman-Trombe.

Modelo de Back: Se calculan la fuerza iónica y los índices de saturación de la calcita, la dolomita y el yeso, mediante las fórmulas:

$$RSC = \log \frac{aCa^{2+} aCO_3^{\ 2-}}{K_c} \quad (6.3)$$

$$RSD = \log \frac{aCa^{2+} aMg^{2+} a^2 CO_3^{\ 2-}}{K_d} \quad (6.4)$$

$$RSY = \log \frac{aCa^{2+} aSO_4^{\ 2-}}{K_y} \quad (6.5)$$

Donde:
RSC: Relación de saturación de la calcita.
RSD: Relación de saturación de la dolomita.
RSY: Relación de saturación del yeso.
K_d y K_y Constantes del producto de solubilidad de la dolomita y el yeso respectivamente.

En la figura 6.3 se muestra una salida gráfica de HIDROGEOQUIM, en la cual se presentan los resultados del cálculo fuerza iónica, RSC, RSD, RSY y CO_2 en equilibrio para un conjunto de muestras tomadas en la Sierra del Rosario. Otro ejemplo de aplicación de esta opción se ilustra en la figura 6.4, en este caso en un ejemplo de la cuenca Sur de La Habana,

Valores de pk a la temperatura del agua:

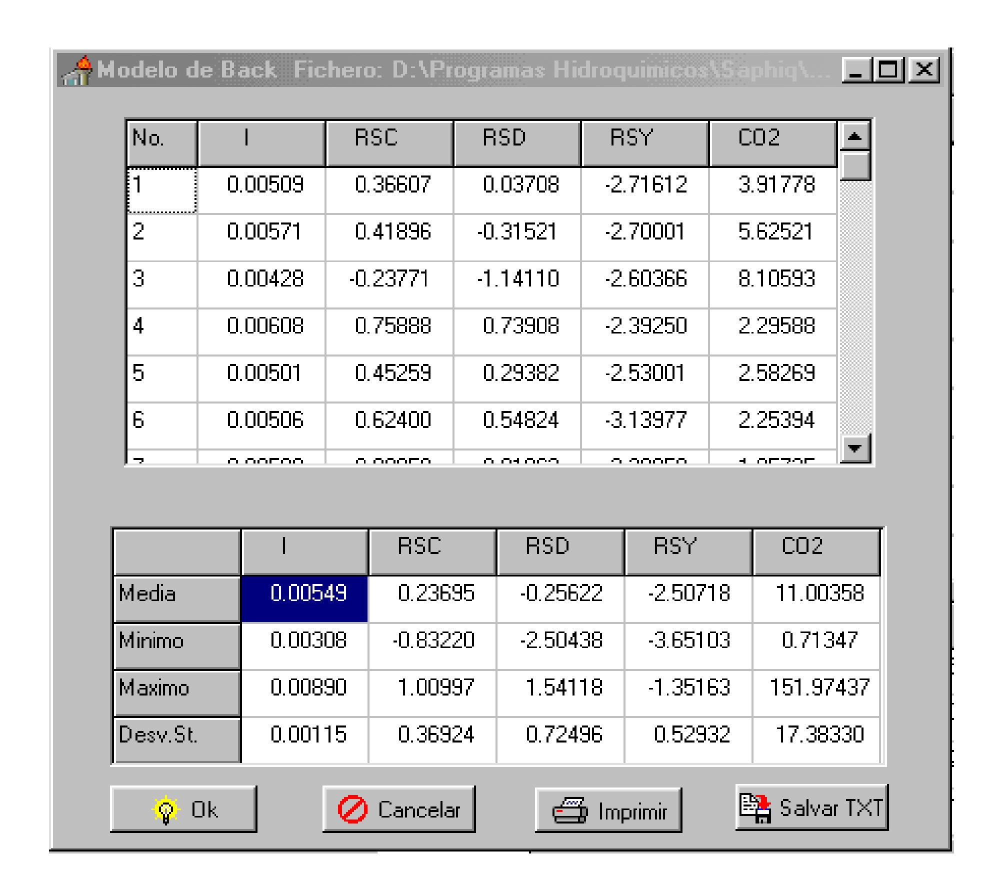
Se calcula pkB, pk1, pk2, pkC, pkD, pkY, $CaHCO_3$, $MgHCO_3$, $CaCO_3$

Molalidades iónicas:

Se calcula para HCO_3, Cl, SO_4, Ca, Mg, Na, CO_3, H_2CO_3, HSO_4

Coeficientes de actividad:

Se calculan para el Ca, Mg, HCO_3, SO_4, Na, CO_3, $CaHCO_3$, $MgHCO_3$, HSO_4, $NaSO_4$, $NaCO_3$.



No.	I	RSC	RSD	RSY	CO2
1	0.00509	0.36607	0.03708	-2.71612	3.91778
2	0.00571	0.41896	-0.31521	-2.70001	5.62521
3	0.00428	-0.23771	-1.14110	-2.60366	8.10593
4	0.00608	0.75888	0.73908	-2.39250	2.29588
5	0.00501	0.45259	0.29382	-2.53001	2.58269
6	0.00506	0.62400	0.54824	-3.13977	2.25394

	I	RSC	RSD	RSY	CO2
Media	0.00549	0.23695	-0.25622	-2.50718	11.00358
Minimo	0.00308	-0.83220	-2.50438	-3.65103	0.71347
Maximo	0.00890	1.00997	1.54118	-1.35163	151.97437
Desv.St.	0.00115	0.36924	0.72496	0.52932	17.38330

Fig. 6.3. Cálculo mediante HIDROGEOQUIM de las relaciones de saturación respecto a los minerales calcita (RSC), dolomita (RSD) y yeso (RSD), así como la concentración de CO_2 teórica.

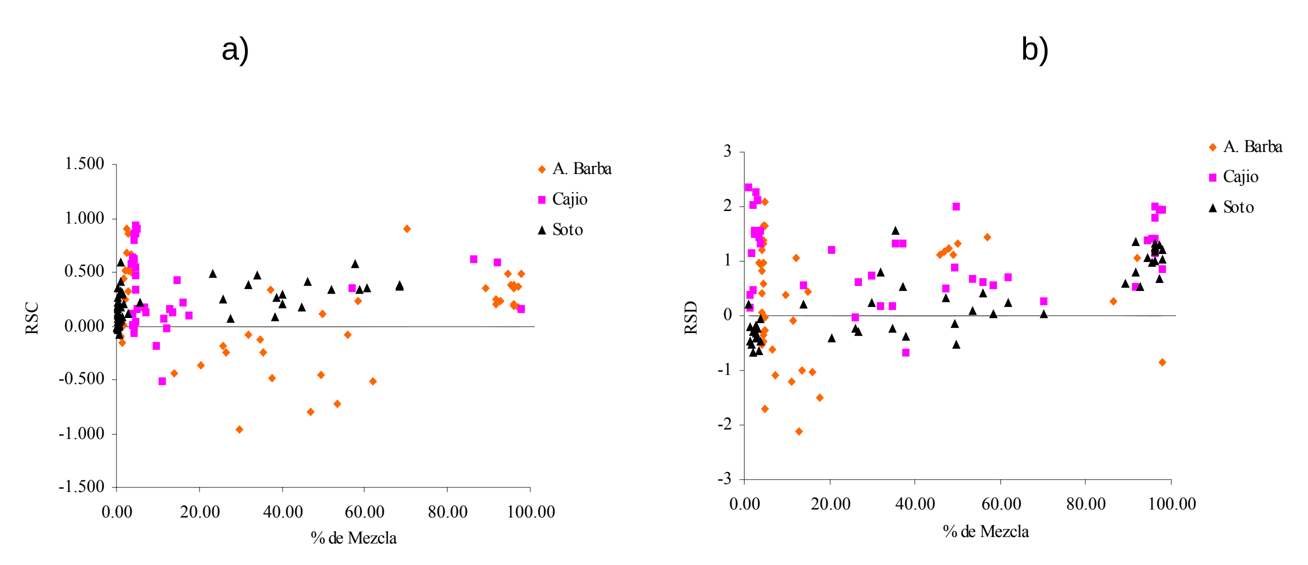


Figura 6.4. Variación de las relaciones de saturación con respecto a la calcita (a) y a la dolomita (b) con el porcentaje de agua de mar en la mezcla en el período de enero del 1997 a julio de 1998. Sector hidrogeológico Güira – Quivicán.

Gráficos en función del tiempo

Permite obtener las funciones temporales de las siguientes variables:

Temperatura, pH, CE, CO2, Mineralización, Dureza, TSS, RSC, RSD y RSY. Se fija el período de tiempo para el cual se desea realizar el gráfico. Se muestra una ventana con la fecha inicial y final del fichero de datos que se está procesando. Para realizar los gráficos de la temperatura, el pH, el CO_2 y la Conductividad eléctrica se toman los datos originales. En el caso de la mineralización, la dureza y el TSS se convierten a mg/l. Las variables RSC, RSD y RSY se toman del cálculo de los índices químico-físicos (Figuras 6.5 y 6.6). En todos los casos se calcula el coeficiente de variación definido por la fórmula:

$$CV = \frac{S}{X} \cdot 100 \qquad (6.6)$$

Donde S: desviación estándar

X : media aritmética

Diagrama de Tillman-Trombe

Permite apreciar el grado de saturación de un agua, para una temperatura dada, en función del pH y la dureza (Figura 6.7).

Actualidad y novedad

Los programas hasta ahora desarrollados, en su conjunto, constituyen herramientas de gran utilidad para la evaluación de las propiedades hidroquímicas y el control de la calidad de las aguas en acuíferos y cuencas hidrográficas. Algunos de estos software realizan operaciones similares a las que se hacen por otros sistemas informáticos comerciales. Sin embargo, la gran mayoría de los algoritmos que implementados en el conjunto de software desarrollados hasta el presente con la participación de especialistas de CENAMENT son novedosos, y no existe ningún programa comercial que realice esas operaciones.

El sistema informático SAPHIQ (y más recientemente HIDROGEOQUIM) ha sido utilizado para caracterizar las aguas subterráneas en acuíferos kársticos costeros de las provincias de Matanzas (Fagundo et al, 1993 b,c; Ferrera et al, 1996), La Habana (Hernández, 2002), Pinar del Río (Arellano y Fagundo, 1986; pozos cercanos al mar en la región yesífera de Punta Alegre (Fagundo et al, 1992; 1994), y aguas de presa en la cuenca del Cauto, algunas con un alto grado de salinización (Fagundo et al, 1996 b). También se han aplicado para estudiar el efecto del hombre (sobreexplotación de los acuíferos para el abasto público y agrícola) sobre los acuíferos kársticos costeros (Fagundo y Arellano, 1991, Fagundo y González, 1999).

El empleo de los sistemas SAPHIQ e HIDROGEOQUIM ha permitido realizar estudios hidrogeoquímicos con más rigor científico; chequear la precisión de los datos y corregir valores defectuosos, obtener una serie de estadígrafos que han facilitado la comprensión de las propiedades de los acuíferos. Mediante estos

sistemas se obtuvieron correlaciones gráficas en función del tiempo de muchas variables hidroquímicas; así como el coeficiente de variación de la mineralización, lo que facilitó la interpretación del comportamiento de las aguas con relación a los efectos externos (régimen de lluvia, temperatura, etc.).

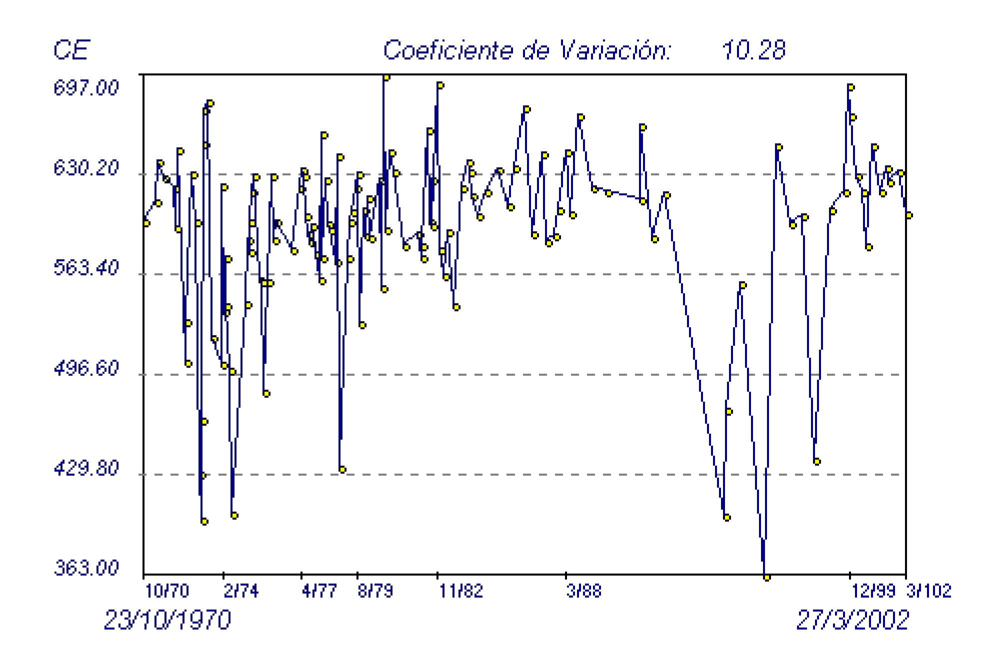


Figura 6.5. Variación temporal de la conductividad eléctrica de las aguas del pozo RHO-64, Llanura Sur de Pinar del Río (HIDROGEOQUIM).

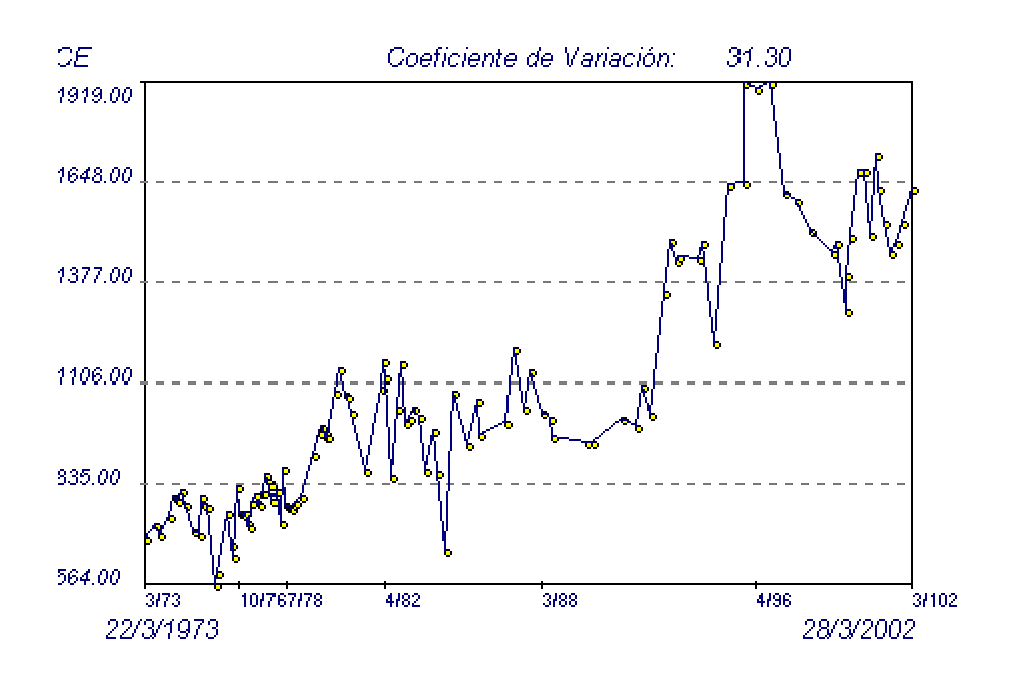


Figura 6.6. Variación temporal de la conductividad eléctrica de las aguas del pozo RSC-7, Llanura Sur de Pinar del Río (HIDROGEOQUIM).

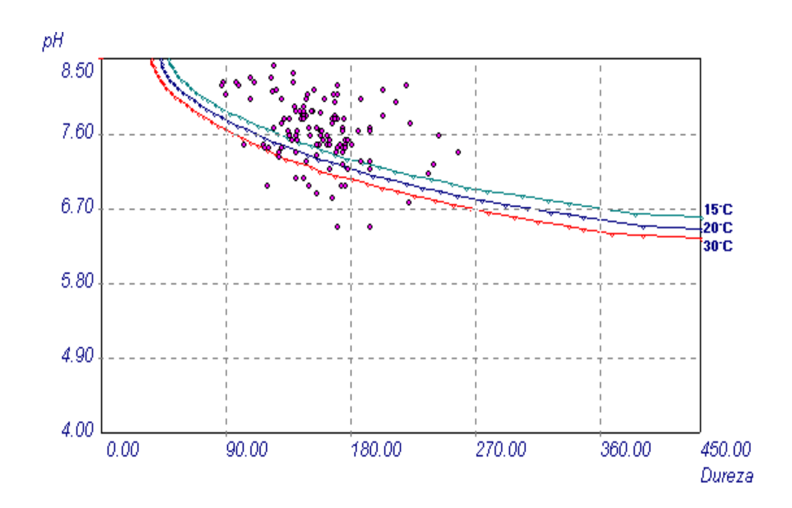


Figura 6.7. Diagrama de Tillam Tromne, mostrando la ubicación de los datos de la Sierra del Rosario correspondientes a muestras representativas de flujos locales que drenan carbonatos de la Formación Guajaibón.

SAMA: Sistema Automatizado para el Monitoreo de las Aguas, determina ecuaciones de dependencia matemática entre la concentración iónica y la conductividad eléctrica según un modelo de regresión matemática de 1ro a 6to grado que pasa por el origen de coordenadas Las ecuaciones de mejor ajuste pueden ser calculadas por tanteo o en forma automática sobre la base de la prueba de Fisher (también pueden introducirse por teclado ecuaciones calculadas mediante otros software). Se estima la composición química a partir de valores de conductividad, comparándose los resultados reales con los obtenidos por correlación matemática mediante un índice de similitud y diagramas hidroquímicos de Stiff. (Alvarez et al, 1990 a y b; 1999) Utilizando las ecuaciones determinadas por este sistema es posible controlar la composición química y la mineralización de dichas aguas mediante simples mediciones de conductividad eléctrica (Figuras 6.8-6.11).

El sistema SAMA ha sido ampliamente utilizado para el control de la composición química de las aguas en cuencas y redes de control de la calidad de las aguas del INRH, y ejemplos de su aplicación aparecen en varios trabajos (Fagundo y Rodríguez, 1991; 1992; Fagundo et al, 1991; 1992 a; 1993 a, d, 1994, 1996 b); Fagundo, 1997.

Una vez caracterizadas desde el punto de vista hidroquímico, las cuencas y redes de control de la calidad estudiadas, el empleo del SAMA brindó la posibilidad de diseñar un sistema para el monitoreo automatizado de la calidad de esas aguas mediante simples mediciones de conductividad eléctrica, utilizando para ello relaciones de dependencia matemática entre esta magnitud y la concentración iónica.

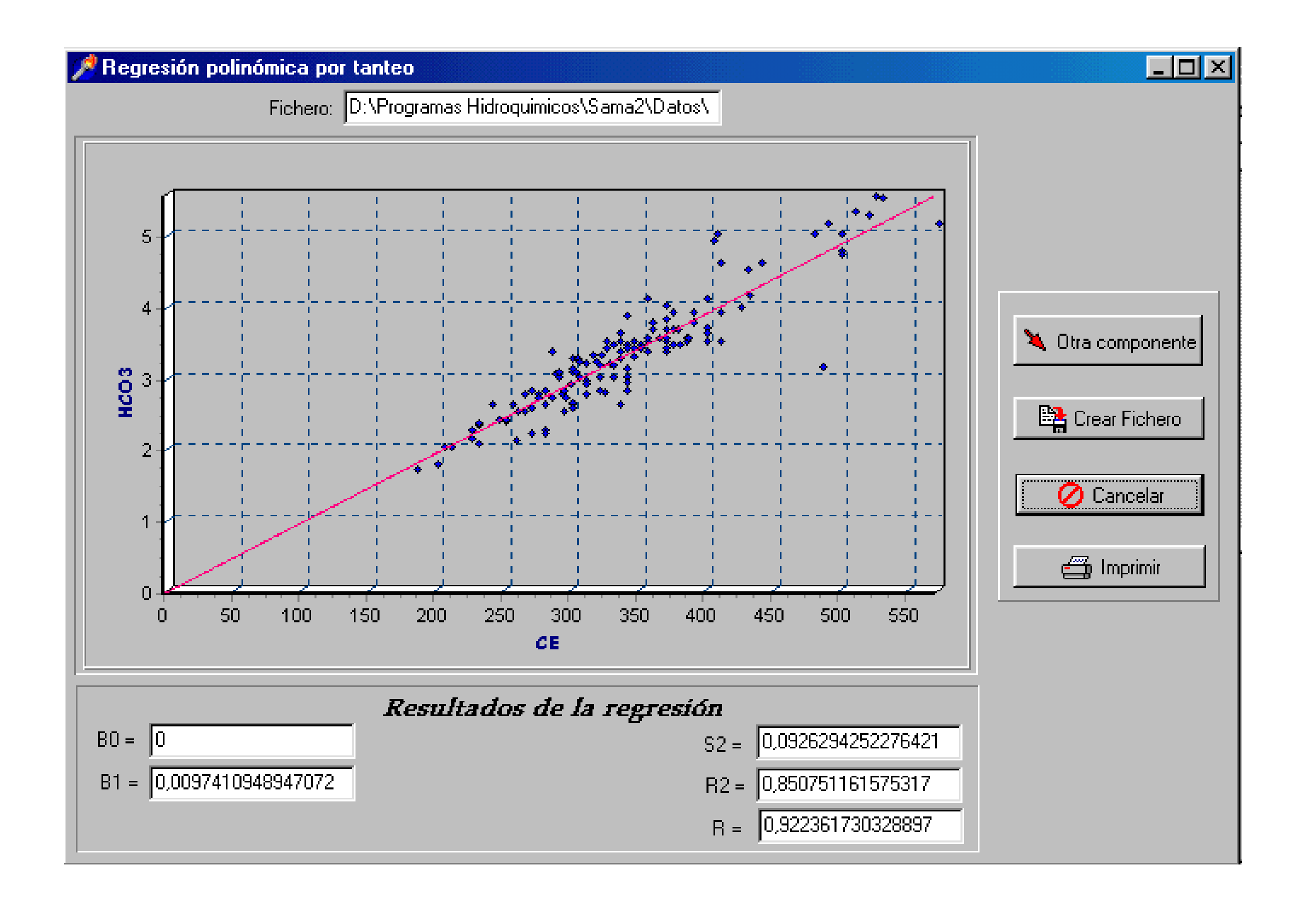


Fig. 6.8. Relación entre la concentración del ion HCO_3^{2-} y la CE (SAMA).

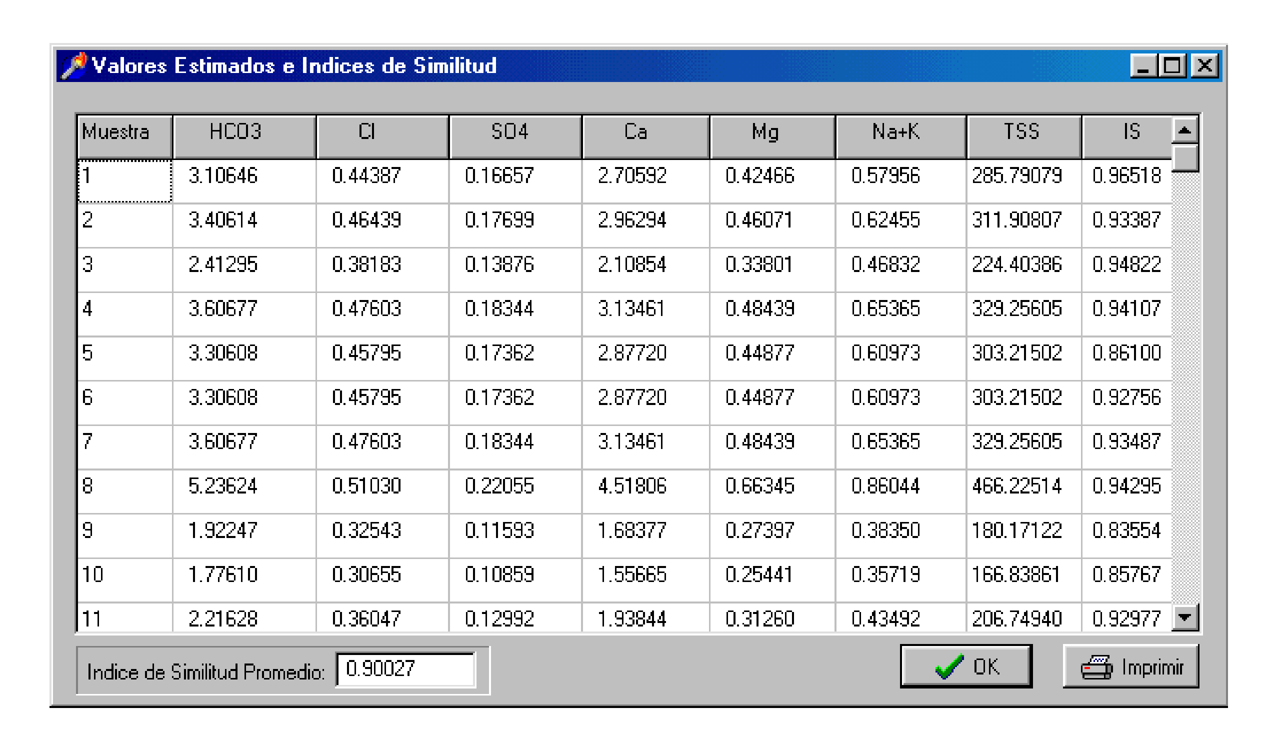
Fichero del Modelo

Fichero: D:\Programas Hidroquimicos\Sama2\Datos\Calizafag.mod

	B0	B1	B2	B3	B4	B5
HCO3	0.0000000000000	0.0097410948947	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000
Cl	0.0000000000000	0.0012838741532	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000
SO4	0.0000000000000	0.0004949803115	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000
Ca	0.0000000000000	0.0084655899554	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000
Mg	0.0000000000000	0.0013078497723	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000
Na+K	0.0000000000000	0.0017644912004	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000	0.0000000000000

OK   Imprimir

Fig. 6.9. Valores de las correspondientes relaciones matemáticas (modelo de la línea recta que pasa por el origen de coordenadas determinado por SAMA).



Valores Estimados e Indices de Similitud

Muestra	HCO3	Cl	SO4	Ca	Mg	Na+K	TSS	IS
1	3.10646	0.44387	0.16657	2.70592	0.42466	0.57956	285.79079	0.96518
2	3.40614	0.46439	0.17699	2.96294	0.46071	0.62455	311.90807	0.93387
3	2.41295	0.38183	0.13876	2.10854	0.33801	0.46832	224.40386	0.94822
4	3.60677	0.47603	0.18344	3.13461	0.48439	0.65365	329.25605	0.94107
5	3.30608	0.45795	0.17362	2.87720	0.44877	0.60973	303.21502	0.86100
6	3.30608	0.45795	0.17362	2.87720	0.44877	0.60973	303.21502	0.92756
7	3.60677	0.47603	0.18344	3.13461	0.48439	0.65365	329.25605	0.93487
8	5.23624	0.51030	0.22055	4.51806	0.66345	0.86044	466.22514	0.94295
9	1.92247	0.32543	0.11593	1.68377	0.27397	0.38350	180.17122	0.83554
10	1.77610	0.30655	0.10859	1.55665	0.25441	0.35719	166.83861	0.85767
11	2.21628	0.36047	0.12992	1.93844	0.31260	0.43492	206.74940	0.92977

Indice de Similitud Promedio: 0.90027

OK Imprimir

Fig. 6.10. Estimación de la composición química y el índice de similitud entre los datos reales y los obtenidos por modelación (SAMA).

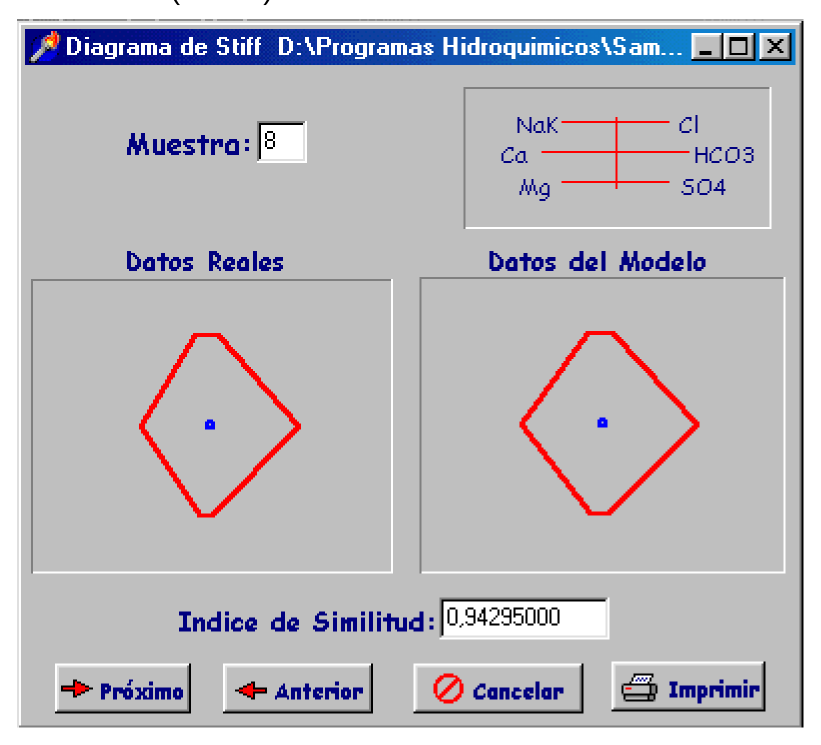


Fig. 6.11. Diagramas hidroquímicos de Stiff que muestran en forma comparativa, los datos obtenidos por análisis químico y por modelación (SAMA).

GEOQUIM: Sistema para el procesamiento de datos Geoquímicos y de Calidad de Aguas, es un sistema de procesamiento estadístico que utiliza una base de datos mayor que SAPHIQ, con el objetivo de correlacionar los diferentes indicadores geoquímicos y de calidad de las aguas. (Vinardell et al, 1991) Calcula la matriz de correlación de todos los datos, la frecuencia de distribución y los principales estadígrafos de cada variable, así como las ecuaciones de correlación de cada pareja seleccionada. Permite encontrar relaciones recíprocas entre las variables que expresan las propiedades químico-físicas de las aguas (temperatura, pH, conductividad eléctrica, macro y microcomponentes, gases disueltos), así como otros indicadores de calidad de las mismas (turbiedad, color, oxígeno disuelto, demanda química de oxígeno y los componentes del ciclo de nitrógeno). También permite determinar la distribución de frecuencia de esas magnitudes, así como las ecuaciones de regresión correspondientes. El objetivo de este tratamiento estadístico es encontrar asociaciones entre variables que permitan inferir un origen común y el efecto de los diferentes factores que determinan las propiedades químico-físicas y la calidad de las aguas.

El sistema GEOQUIM (Vinardell et al, 1991; Alvarez et al, 1993) también ha sido aplicado para procesar datos de la red de control de calidad del INRH en la región pinareña, junto con SAMA, para determinar ecuaciones de regresión.

Mediante el empleo de GEOQUIM se realizó el procesamiento estadístico de datos hidroquímicos que poseían por presentar un número apreciable de parámetros (macro y micro constituyentes así como índices de calidad) y se determinaron ecuaciones de regresión lineal con intercepto diferente de cero, las cuales se emplearon en el control automatizado de las aguas.

BATOMET: Es un sistema automatizado que agrupa los datos por patrones hidrogeoquímicos (determinados mediante relaciones iónicas) y luego, para cada patrón, determina las relaciones entre la concentración de cada ion y la conductividad eléctrica. Programando los rangos de conductividad eléctrica correspondientes a los diferentes patrones se estiman entonces las concentraciones (Vinardell et al, 1996; 1999), En las figuras 6.12-6.13 se muestran algunos resultados obtenidos por este sistema informático.

Para el cálculo del Indice de Similitud entre los datos reales y los obtenidos por modelación, tanto SAMA como BATOMET toman en cuenta el siguiente algoritmo:

$$IS = \sum_{i=1}^{n} (R_1 \cdot R_2) \quad (6.7)$$

Donde:

$R_1 = \frac{C_{ir}}{C_{im}}$; C_{ir}: Concentración iónica real; C_{im}: Concentración iónica obtenida por modelación.

$$R_2 = \frac{C_{ir}}{\sum_{1=1}^{n} C_{ir}} \quad (6.8)$$

El sistema BATOMET ha sido empleado para el control de la calidad de las aguas de los pozos de la red de observaciones sistemáticas del INRH, en las regiones de Bolondrón y Zapata, provincia de Matanzas (Fagundo et al, 1993 b c); en la cuenca Sur de la Habana; (Ferrera et al, 1996) así como de la llanura meridional de Pinar del Río (Fagundo y Rodríguez, 1991). Las aguas kársticas en estos tipos de acuíferos litorales se encuentran estratificadas debido a la mezcla con el agua de mar. Se ha empleado BATOMET, junto con SAPHIQ y SAMA, en la evaluación y control de la salinidad de las aguas de la cuenca del río Cauto (Fagundo et al, 1993; 1996 b) donde las aguas experimentan drásticos cambios de salinidad en breves intervalos de tiempo. En las figuras 6.12 y 6.13 se ilustran, mediante diagramas de Stiff, resultados comparativos de la composición química real y la obtenida por BATOMET.

El sistema BATOMET se ha utilizado para caracterizar y controlar la calidad de las aguas kársticas litorales afectadas por la intrusión marina. Su empleo permitió controlar la composición química de las aguas en condiciones estáticas (muestreadas mediante hidrocaptores verticales o batímetros). Para ello se realizaron las mediciones con un conductímetro acoplado a un electrodo de conductividad a través de una sonda de 100 m de profundidad.

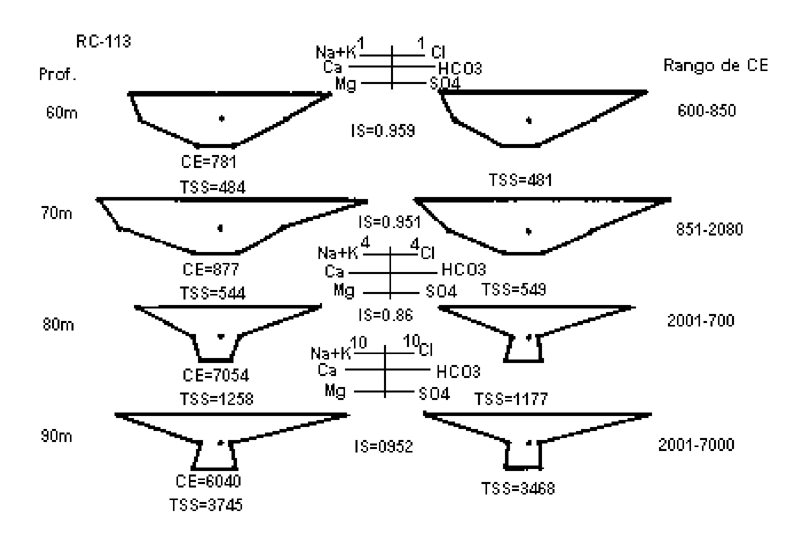


Figura 6.12. Resultados de la composición de las aguas obtenidas por análisis químico (izquierda) y modelos de regresión mátematica (derecha) en el pozo RC-113 ubicado en la Llanura Meridional de Pinar del Río.

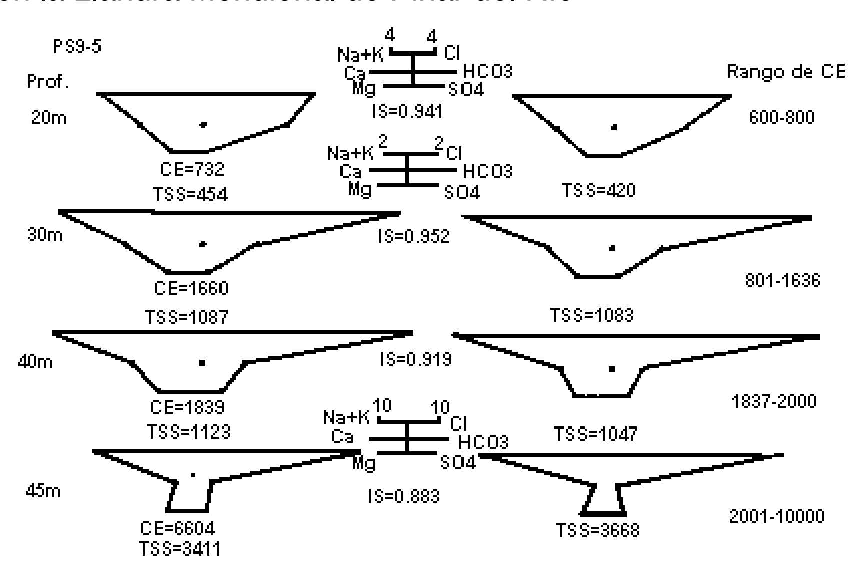


Figura 6.13. Resultados de la composición de las aguas obtenidas por análisis químico (izquierda) y modelos de regresión mátematica (derecha) en el pozo PS9-5 ubicado en la Llanura Meridional de Pinar del Río.

SACAN: Sistema Automatizado para la Caracterización de las Aguas Naturales (Tillán et al, 1996) mediante un sistema de reconocimiento de patrones basado en las normas de calidad para distintos usos: potabilidad, agua mineral envasada, agua mineral para uso terapéutico. Permite teclear los datos del tipo de norma o patrón de referencia y representa los datos mediante diagramas de Stiff (1961) y diagramas de Defrancesco (1991). Un ejemplo de este último tipo de diagrama se muestra en la

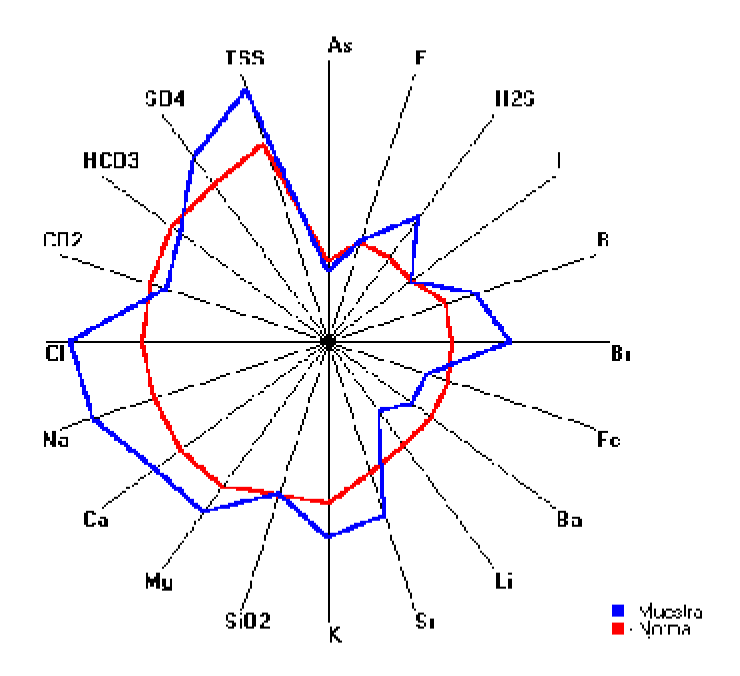


Figura 6.14. Diagrama Hidroquímico Defrancesco donde se comparan los datos del manantial El Guapo del Balneario Elguea con la Norma Cubana de Agua Mineral (SACAN).

SACAN, hasta el presente ha sido más empleado en el campo de las aguas minerales que en el de las aguas procedentes de acuíferos costeros (Tillán el al. 1996), En la figura 6.15 se muestra un diagrama creado por SACAN en el cual se comparan los datos hidroquímicos de una muestra de agua tomada en un pozo perforado en el yacimiento de San Miguel de los Baños con los datos correspondientes a la norma Cubana de Agua Mineral.

SIMUCIN: Sistema automatizado para la Simulación de los procesos Cinéticos de disolución de minerales y para la simulación matemática: Ha sido diseñado para realizar los cálculos que requiere la cinética de los procesos de interacción agua-roca en experimentos de laboratorio, así como la simulación matemática de los mismos, relaciones matemáticas entre parámetros; valor de la constante de velocidad k y el exponente empírico n; determinación de la concentración de los iones involucrados en la reacción cinética y la conductividad eléctrica al cabo del tiempo según los modelos teóricos. Mediante varias opciones gráficas, el sistema representa la evolución temporal de la composición química de las aguas, la variación en el tiempo de la constante de velocidad y los resultados de la simulación matemática de los experimentos cinéticos. Utilizando este sistema se puede evaluar con rigor científico el papel del medio rocoso del acuífero en la calidad de las aguas. (Fagundo et al, 1992; Alvarez y Fagundo, 1996).

SIMUCIN ha sido utilizado para simular los procesos cinéticos de interacción entre las aguas naturales y las rocas de los materiales acuíferos kársticos. (Alvarez et al 1996; Fagundo et al, 1992; Alvarez y Fagundo, 1996), incluyendo experimentos en condiciones de mezcla con agua de mar. En las figuras 6.15 y 6.16 se ilustran los resultados del procesamiento por SIMICUN de los datos correspondientes a experimentos de simulación en el laboratorio de una caliza en condiciones de sistema abierto y cerrado respecto al CO_2 respectivamente.

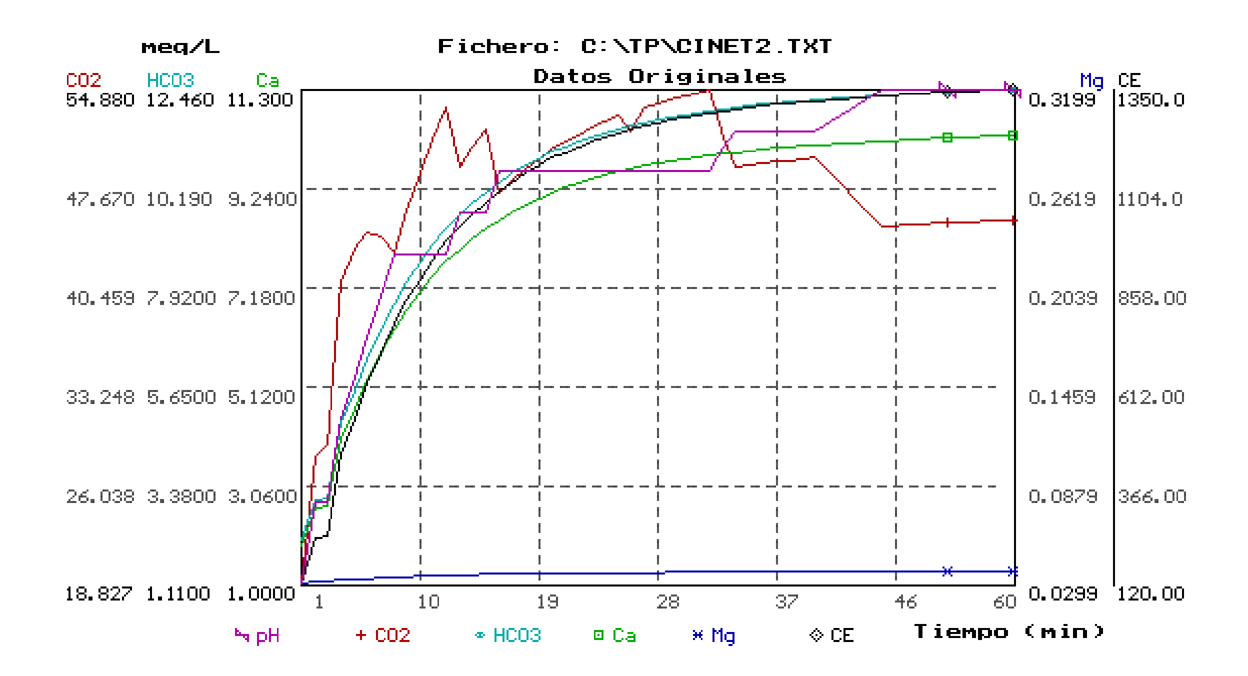


Figura 6.15. Evolución en el tiempo de las concentraciones de CO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}, del pH y la conductividad eléctrica del fichero Cinet2 (SIMUCIN).

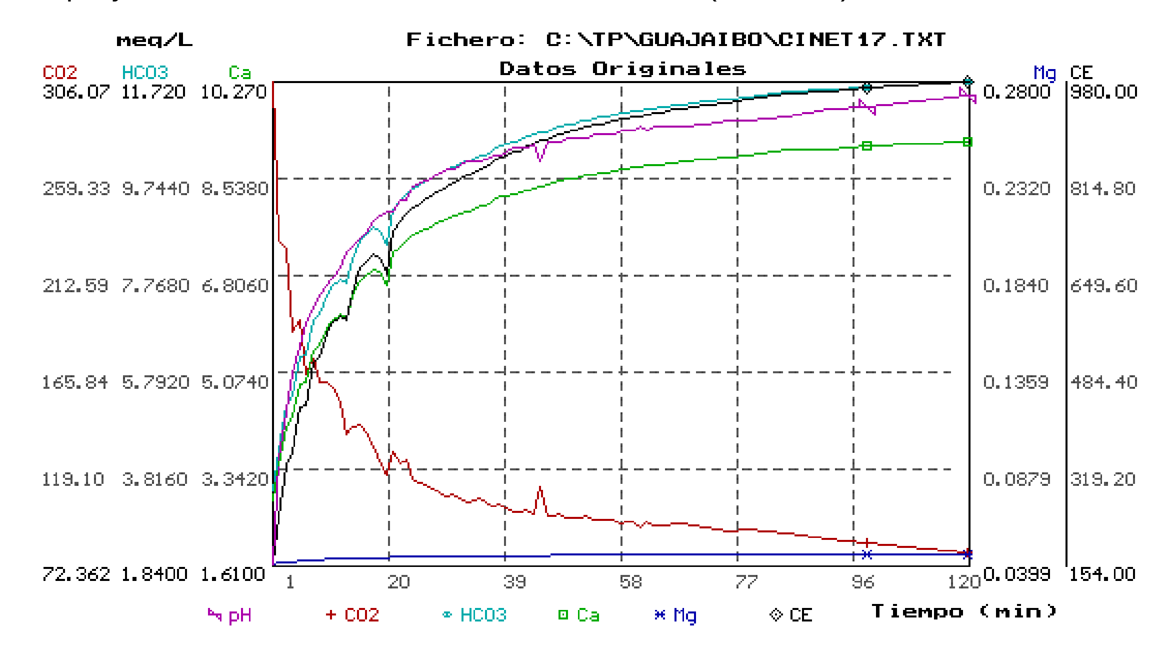


Figura 6.16. Evolución en el tiempo de las concentraciones de CO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} y Mg^{2+}, del pH y la conductividad eléctrica del fichero Cinet17 (SIMUCIN).

MODELAGUA: Sistema Automatizado para la Modelación Hidrogeoquímica de las Aguas. Determina el origen de la composición química de las aguas mediante modelos de balance de masa y mezcla de aguas; así como los procesos geoquímicos que originan dicha composición. Posibilita el cálculo de los patrones hidrogeoquímicos y grafica tanto los datos reales como los patrones mediante diagramas de Stiff (Fagundo-Sierra et al, 2001). En las figuras 6.17-6,25 se presentan algunas salidas y resultados obtenidos mediante la aplicación de MODELAGUA.

El primer paso en el cálculo es la determinación del factor de concentración o el factor de mezcla según el caso, para lo cual es necesario la selección de un ion conservativo (un ion que no participe en ningún proceso). Posteriormente se calcula el delta iónico (la diferencia entre la concentración de cada uno de los iones de la muestra estudiada con el resultado del producto del factor por la concentración de la muestra o muestras de referencia). Finalmente, se determinan los procesos geoquímicos que explican la composición química del agua.

Algoritmo de los Cálculos (MODELAGUA)

- Cálculos de Patrones Hidrogeoquímicos
- Cálculo del Delta Iónico
- Balance de Masas
- Análisis de Mezcla

Cálculo de Patrones Hidroquímicos

Para la determinación del patrón hidroquímico correspondiente a una muestra de estudio, el programa efectúa la comparación de la composición química de la misma con cada uno de los valores que presentan los distintos patrones. Para esto toma como criterio de distancia, la sumatoria de la diferencia cuadrática entre el valor de concentración de cada ion (Ci) y el valor de concentración correspondiente a dicho ion en el patrón que se esté analizando (C_{pi}), según la expresión:

$$D_p = \Sigma_i \left((C_i - C_{pi})^2 \right) \qquad (6.9)$$

Donde C_i y C_{pi} se expresan en tantos por diez de meqv/L, i toma valores desde 1 hasta el número de iones mayoritarios y p toma valores desde 1 hasta el número de patrones existentes.

El cálculo se realiza para cada patrón p y se selecciona aquel cuya distancia a los valores reales (D_p) sea la menor. Los valores de tantos por diez de meqv/L de los diferentes patrones no necesitan ser extraídos de una tabla sino se generan en el propio programa mediante ciclos iterativos.

Cálculo del Delta Iónico

Si dos aguas se encuentran conectadas en una misma línea de flujo, se debe esperar que ambas posean la misma composición química, de no ser así resulta claro que durante la trayectoria de la primera muestra hasta la segunda, han ocurrido procesos químicos que modificaron su composición. Esta diferencia de composición o delta iónico puede entonces ser utilizada para determinar los procesos que tienen lugar en la región.
El programa MODELAGUA considera además la posibilidad de que durante la trayectoria de las aguas de estudio hayan ocurrido variaciones de concentración, por ejemplo, por fenómenos de evapotranspiración por lo cual introduce la variable F: factor de concentración. De este modo el cálculo del delta iónico para cada compuesto será:

$$\Delta C_i = C_i(\text{muestra}) - F * C_i(\text{referencia}) \qquad (6.10)$$

En el caso de moléculas o gases no se considera este factor. Para determinar F puede emplearse un ion conservativo (q), es decir un ion que no participe en ningún proceso de interacción agua roca, por lo que para ese ion debe cumplirse $\Delta C_q=0$, de este modo sustituyendo y despejando en (6.10) se tiene:

$$F = C_q(\text{muestra}) / C_q(\text{referencia}) \qquad (6.11)$$

Mediante la ecuación (6.11) el programa calcula F según el ion conservativo que se seleccione y sustituyendo en (6.10) calcula el delta iónico para el resto de los iones.

Balance de Masas

Una vez conocido el valor del Delta Iónico se puede efectuar el balance de masas para la determinación de los procesos geoquímicos presentes. El algoritmo de cálculo del balance de masas tradicionalmente se basa en la solución del sistema de ecuaciones:

$$\Delta C_i = \Sigma_k (a_k * b_{ik}) \qquad (6.12)$$

(ΔC_i: delta iónico; a_k: Masa transferida en cada proceso k (valor a calcular); b_{ik}: Coeficiente estequiométrico de cada componente i en cada reacción k).

El programa MODELAGUA adiciona un proceso de optimización al sistema de ecuaciones (IV), para ello introduce una nueva variable E_i: error cometido en el ajuste de cada ecuación i, de este modo:

$$\Delta C_i = \Sigma_k (a_k * b_{ik}) + E_i \quad (6.13)$$

Entonces definiendo el error total del balance (Et) como:

$$Et = \Sigma_i (E_i^{\,2}) \quad (6.14)$$

Se obtiene:

$$Et = \Sigma_i ([\Delta C_i - \Sigma_k (a_k * b_{ik})]^2) \quad (6.15)$$

Con el objetivo de hallar la solución para la cual el error del balance es mínimo, se realiza el proceso de optimización de esta función derivando parcialmente con

respecto a cada variable a calcular (a_k) e igualando a cero las ecuaciones obtenidas. De este modo se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\partial E_t / \partial a_k = \Sigma_i (b_{ik})^* [\Delta C_i - \Sigma_k (a_k{}^*b_{ik})] = 0 \qquad (6.16)$$

Este es entonces el sistema de ecuaciones que es resuelto por el programa MODELAGUA. Este proceso de optimización aporta las ventajas que permite resolver sistemas que no posean solución exacta y además el sistema de ecuaciones (6.16), no presenta la restricción de que el número de procesos seleccionados k sea igual al número de iones i, como si ocurre con el sistema de ecuaciones (6.18); por este motivo el programa puede ofrecer siempre la solución más aproximada para cualquier número de reacciones y compuestos que se seleccionen.

Análisis de Mezcla

En el caso de que se estudie la composición de una muestra como el resultado de la mezcla de otras dos, el cálculo del delta iónico es diferente, ya que se precisa conocer la proporción de mezcla, la cual puede calcularse a partir de un ion conservativo.

Para un ion conservativo (q), la composición resultante (CR), de la mezcla de dos aguas de composición (CA) y (CB), estará dada por la ecuación:

$$CR_q = x(CA_q) + (1 - x)(CB_q) \qquad (6.17)$$

Donde (x) es el tanto por uno de mezcla para el compuesto q en la muestra A y (1-x) el correspondiente para el componente q en la muestra B.

Despejando x en la ecuación (6.17) y multiplicando por 100 puede entonces determinarse el por ciento de mezcla:

$$x^*100 = 100 * (CR_q - CB_q) / (CA_q - CB_q) \qquad (6.18)$$

Para el resto de los iones las ecuaciones (6.17) y (6.18) no son válidas debido a la ocurrencia de reacciones químicas, producto de la alteración del estado de equilibrio al producirse la mezcla.

Las magnitudes de los delta iónico (ΔC_i) se calculan a partir de (6.19).

De este modo:

$$\Delta C_i = CR_i - [x(CA_i) + (1 - x)(CB_i)] \qquad (6.19)$$

Una vez calculado el por ciento de mezcla (x*100) según la ecuación (6.18) para el ion que se seleccione como conservativo, puede calcularse el delta iónico para el resto de los iones sustituyendo el valor de x en la ecuación (6.19).

Una vez conocido el valor del delta iónico (ΔC_i), el resto del cálculo es igual que en el caso del balance de masas, mediante el sistema de ecuaciones (6.16).

Descripción de MODELAGUA

Para realizar los cálculos, el programa necesita que sean introducidos los datos analíticos correspondientes a la concentración de los principales macroconstituyentes presentes en una muestra de agua de estudio y una o dos muestras de agua de referencias.

- Muestra de agua de estudio: Muestra de agua tomada en el punto donde se quieren determinar los procesos geoquímicos presentes.
- Muestras de agua de referencias: Muestras de agua tomadas en puntos situado en la misma línea de flujo que la muestra de estudio.

Se necesitan dos muestras de referencia sólo en el caso que se quiera modelar a la muestra de estudio como el resultado de la mezcla de dos tipos de aguas diferentes.

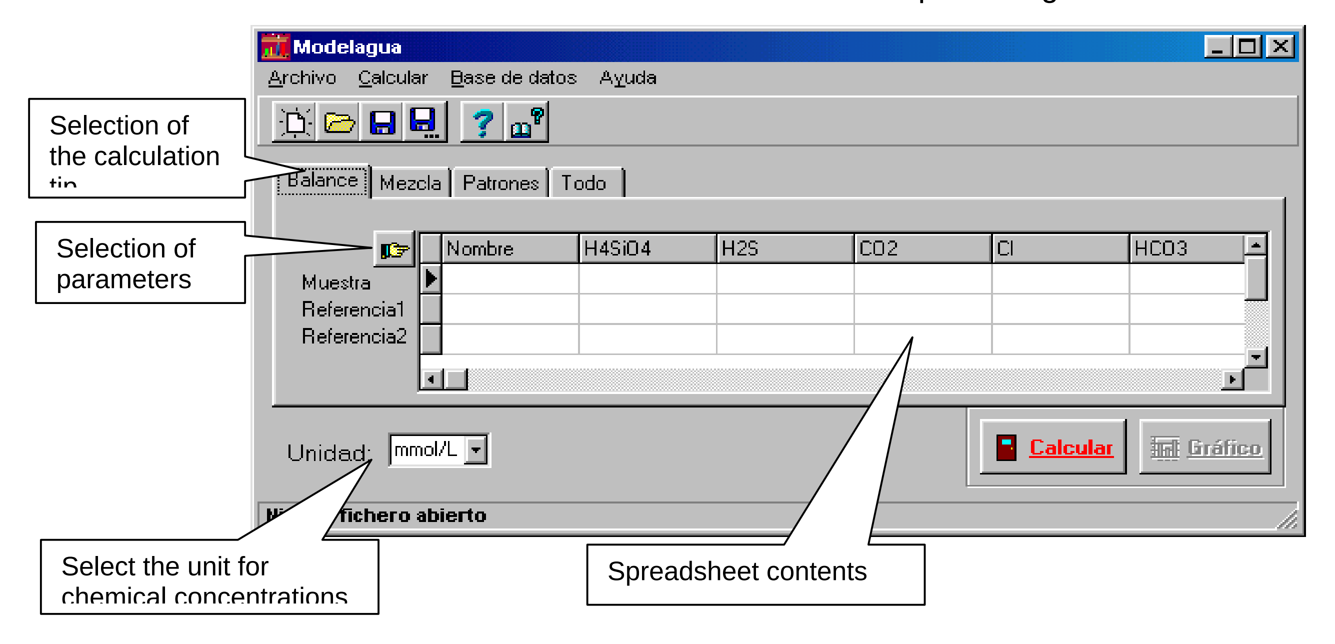


Figura 6.17. Ventana Principal del MODELAGUA

Todos los datos de entrada corresponden a valores de concentración y puede seleccionarse la unidad en que serán expresados, en el cuadro de selección "Unidad" (Fig. 6.17), las unidades disponibles son mmol/L, mg/L y meq/L. Al cambiar la unidad seleccionada se convertirán automáticamente los datos ya introducidos, lo que permite que puedan entrarse datos en unidades diferentes.

Los datos puede introducirse directamente por el teclado llenando la tabla de la figura 6.17, pueden traerse de datos almacenados previamente en la base de datos del programa o pueden ser importados de un fichero externo

El menú principal cuenta con las opciones de Archivo, Calcular, Base de Datos y Ayuda (Fig. 6.18).

Archivo: Nuevo: Borra los datos analíticos introducidos y prepara el programa para una nueva entrada de datos.

Abrir: Se abre el cuadro de diálogo "Abrir" donde debe seleccionarse la región de estudio y de la misma seleccionarse los nombres de las muestras que se desean utilizar ya sea como muestra, como referencia 1 o como referencia 2.

Guardar: Se guardan los datos analíticos introducidos, para su uso posterior. Se abre un cuadro de diálogo similar al anterior para seleccionar una región de estudio existente o introducir el nombre de una nueva región de estudio.
Salir: Termina la ejecución del programa.



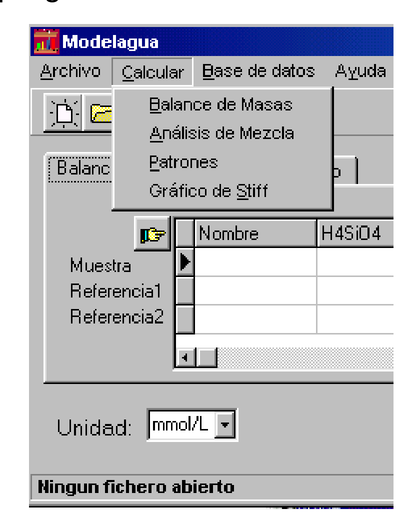




Figura 6.18. Menú Principal del MODELAGUA

Calcular: Balance de Masas

Análisis de Mezcla

Patrones y Gráficos de Stiff

Balance de Masas

El modelo de balance de masas permite relacionar la muestra de estudio con la de referencia y establecer los procesos geoquímicos que se han producido. Como ya se señaló, las muestras seleccionadas como muestra de referencia y muestra de estudio deben corresponder a una misma línea de flujo del acuífero, por tanto la diferencia de masa entre una y la otra se deberá a los procesos geoquímicos presentes en la región.

Como los datos corresponden a valores de concentración y no a valores de masa, es necesario tener en cuenta la variación que pueda deberse a fenómenos de concentración por ejemplo por la evapotranspiración de las plantas. Por este motivo se introducen los conceptos de factor de concentración e ion conservativo.

- Ion conservativo: Compuesto que no participa en ninguno de los procesos geoquímicos presentes en la región y que por tanto la diferencia de masa entre el

valor que presenta el mismo en la muestra y el que presenta en la referencia se debe solamente a procesos de concentración. Generalmente se puede utilizar el ion cloruro como ion conservativo.

- Factor de concentración: Factor que cuantifica los procesos de concentración, puede determinarse fácilmente a partir de la selección de un ion conservativo. Si este es igual a uno, significa que no se producen fenómenos de concentración.

Análisis de Mezcla

Para el caso en que se desea modelar la muestra de estudio como el resultado de la mezcla de dos muestras de referencia es necesario determinar previamente el porcentaje de mezcla para cada referencia. De modo similar al factor de concentración, el porcentaje de mezcla puede ser calculado a partir de la selección de un ion conservativo, es decir un ion que al no participar en ningún proceso geoquímico debe su diferencia de masa solamente al efecto de la mezcla.

En la figura 6.19 se muestra una salida del programa, mediante la cual se presenta en pantalla los delta iónicos que se obtienen tanto por el proceso de balance de masa como de mezcla de agua.

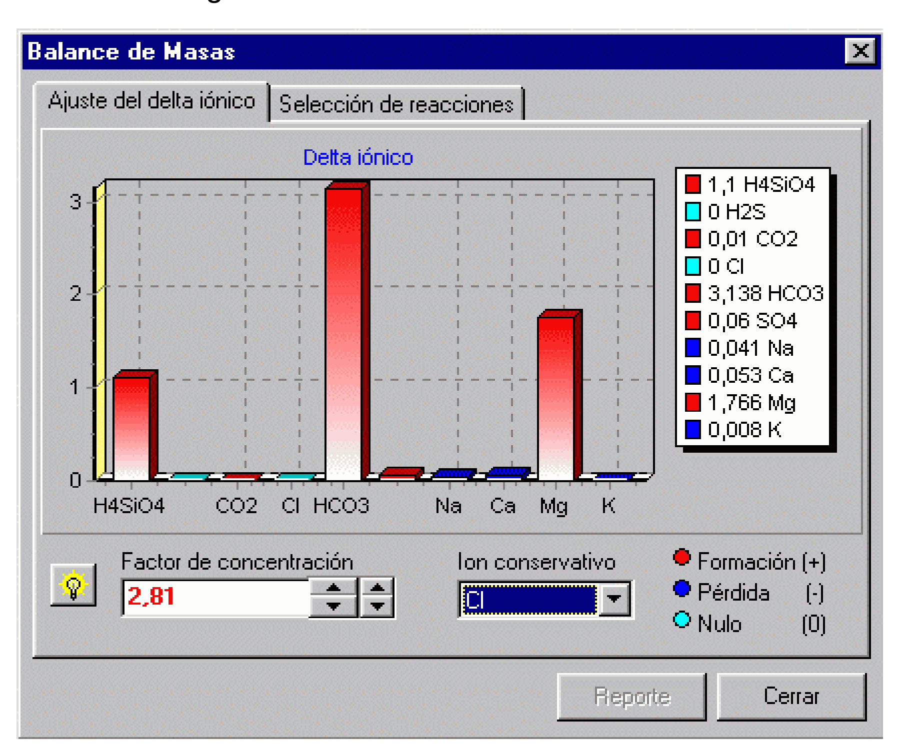


Figura 6.19. Ventana de ajuste del delta iónico del programa MODELAGUA.

Patrones y Gráficos de Stiff

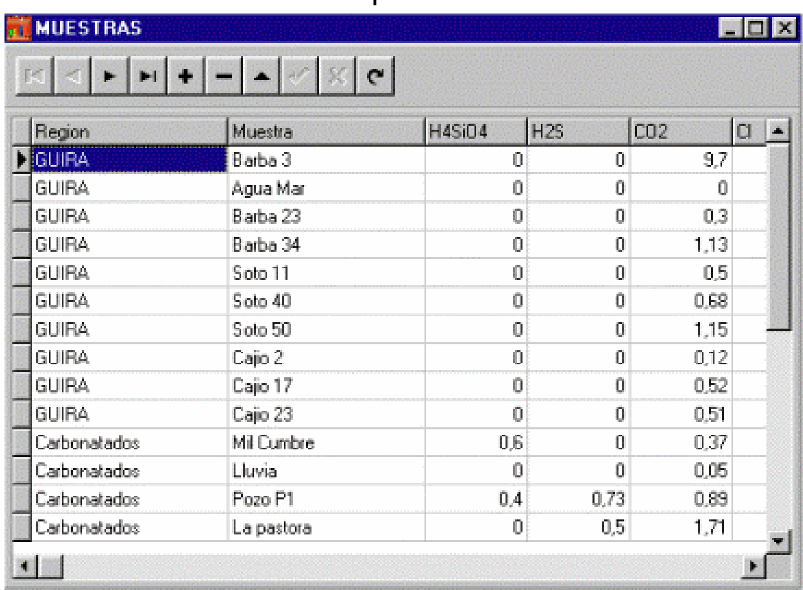
La clasificación mediante patrones hidrogeoquímicos resulta de gran utilidad ya que permite agrupar muestras con diferente composición química y analizar posibles relaciones entre ellas, además proporciona una información cualitativa de los procesos que pueden estar influyendo sobre la composición de las mismas.

Por estas razones se incluye en el programa MODELAGUA, proponiéndose como el primer paso en el tratamiento de los datos, ya que constituye una importante guía para la selección de las reacciones al realizar la modelación mediante balance de masas o análisis de mezcla.

Base de Datos

La información de partida del programa está contenida en su base de datos, la cual está compuesta por las siguientes tablas: Muestra o Ficheros, Reacciones y Configuración.

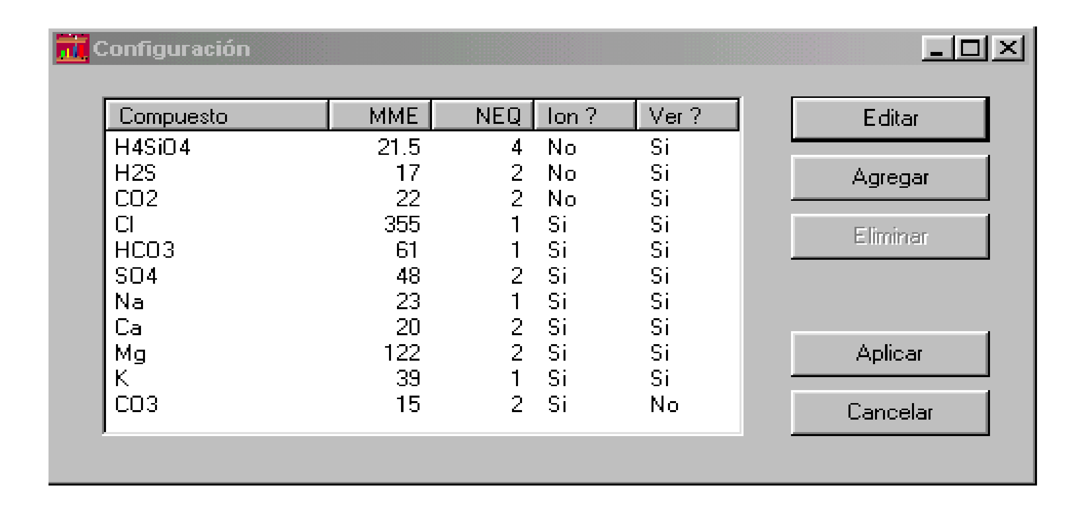
La existencia de estas tres tablas (Figuras 6.20-6.22) le permiten al programa ser interactivo, si en un futuro se desea incorporar nuevas variables o reacciones, no es necesario modificar el programa sino que basta con incorporar la información necesaria en la tabla correspondiente.



MUESTRAS

Region	Muestra	H4SiO4	H2S	CO2	Cl
GUIRA	Barba 3	0	0	9,7	
GUIRA	Agua Mar	0	0	0	
GUIRA	Barba 23	0	0	0,3	
GUIRA	Barba 34	0	0	1,13	
GUIRA	Soto 11	0	0	0,5	
GUIRA	Soto 40	0	0	0,68	
GUIRA	Soto 50	0	0	1,15	
GUIRA	Cajio 2	0	0	0,12	
GUIRA	Cajio 17	0	0	0,52	
GUIRA	Cajio 23	0	0	0,51	
Carbonatados	Mil Cumbre	0,6	0	0,37	
Carbonatados	Lluvia	0	0	0,05	
Carbonatados	Pozo P1	0,4	0,73	0,89	
Carbonatados	La pastora	0	0,5	1,71	

Figura 6.20. Ventana de la base de datos.



Compuesto	MME	NEQ	Ion ?	Ver ?
H4SiO4	21.5	4	No	Si
H2S	17	2	No	Si
CO2	22	2	No	Si
Cl	355	1	Si	Si
HCO3	61	1	Si	Si
SO4	48	2	Si	Si
Na	23	1	Si	Si
Ca	20	2	Si	Si
Mg	122	2	Si	Si
K	39	1	Si	Si
CO3	15	2	Si	No

Figura 6.21. Ventana para la introducción de nuevos parámetros.

REACCIONES

Nombre	Reaccion	H4SiO4	H2S	CO2
Halita (Disolucion)	NaCl = Na + Cl	0	0	0
Yeso (Disolucion)	CaSO4 = Ca + SO4	0	0	0
Dolomita (Disolucion	CaMg(CO3)2 + 2CO2 + 2H2O = Ca + Mg + 4HCO3	0	0	-2
Calcita (Disolucion)	CACO3 + CO2 + H2O = Ca + 2HCO3	0	0	-1
Calcita (Precipitaci	Ca+HCO3+OH=CaCO3+H2O	0	0	0
Dolomita (Precipita)	2CaCO3 + Mg = CaMg(CO3)2 + Ca	0	0	0
Dolomita Disolucion	CaMg(CO3)2 + Ca =2CaCO3 + Mg	0	0	0
Mg-Calcita	CaMg2CO3=Ca+2Mg+CO3	0	0	0
Albita - Caolinita	2NaAlSi3O8 + 2CO2 +11H2O = Al2Si2O5(OH)4 + 2Na + 2HCO3 + 4H4SiO4	4	0	-2
Anorthita-Caolinita	CaAl2Si2O8 + 2CO2 +3H2O = Al2Si2O5(OH)4 + Ca + 2HCO3	0	0	-2
Fosferita - Brucita	Mg2SiO4 + 2CO2 + 4H2O = Mg(OH)2 + Mg + 2HCO3 + H4SIO4	1	0	-2
Sulfato (Reduccion)	2CH2O + SO4 = H2S + 2HCO3	0	1	0
Pirita - Hemetita	4FeS2 + 15O2 + 16HCO3 + 4Fe(OH)2 + 8SO4 + 16CO2 + 2H2O (*1/8)	0	0	2
CO2 (biogenico)	CH2O + O2 = CO2 + H2O	0	0	1
Biogenico CO2	CH2O + O2 = H+HCO3	0	0	0
Cuarzo (ppcion)	H4SiO4 + SiO4 + 2H2O	-1	0	0
H2S (Reduccion a S)	2H2S + O2 + 2S + 2H2O	0	-2	0
Calcita - Dolomita	CaMg(CO3)2 + Ca = 2CaCO3 + Mg	0	0	0
Na-Ca Intercambio	1/2 Ca + NaR = Na + 1/2 CaR2	0	0	0
Na-Mg Intercambio	1/2 Mg + NaR = Na + 1/2 MgR2	0	0	0

Figura 6.22. Ventana para la introduccion de nuevas reacciones.

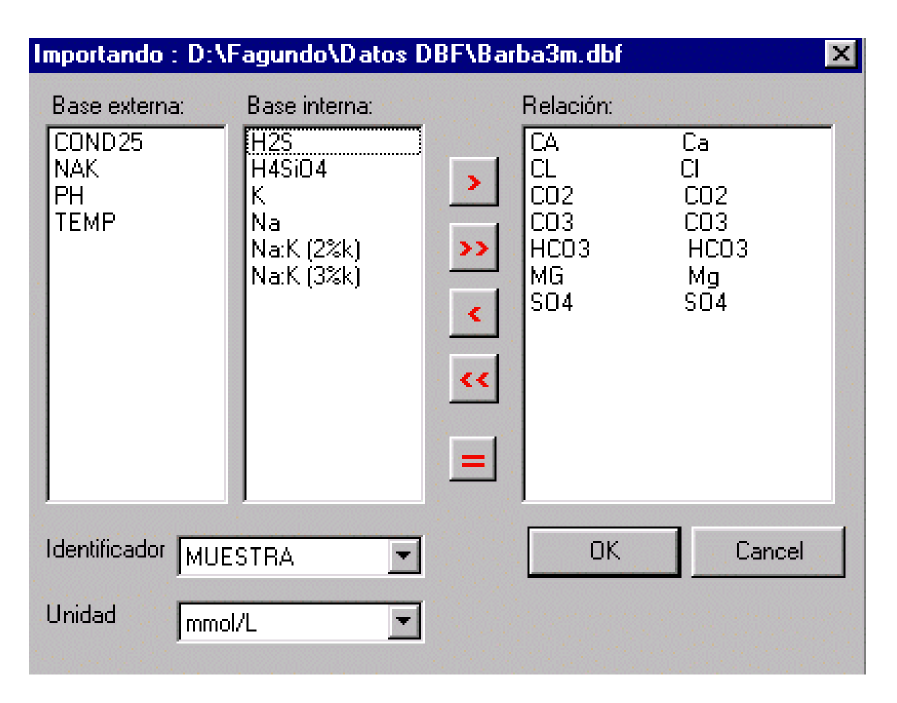


Figura 6.23. Ventana para la importación de datos

El programa MODELAGUA permite importar datos que se encuentren en otros formatos para ser utilizados sin necesidad de teclearlos nuevamente, para esto debe seleccionarse del menú la opción "base de datos" y seguidamente "importar". Si antes de importar un determinado fichero se desea ver su contenido debe seleccionarse la opción "Base de datos" y luego "Abrir" (Figura 6.23).

La aplicación de MODELAGUA ha permitido determinar el origen de la composición química de las aguas en acuíferos kársticos costeros; así como los procesos geoquímicos que originan dicha composición (Fagundo et al, 2001). Los principales procesos son: disolución de calcita y dolomita, precipitación de calcita, dolomitización, reducción anaeróbica de sulfato e intercambio iónico, tanto directo como inverso (Fagundo et al, 1999; González et al, 1999; González, 2003). En las figuras 6.24 y 6.25 se muestran patrones hidrogeoquímicos de aguas de pozos de abasto en la Cuenca Sur de Pinar del Río, el primero sin afectación por la intrusión salina (Fig. 6.24), y el segundo afectado por la misma (Fig 6.25), lo cual se refleja en la variedad y naturaleza de los patrones hidrogeoquímicos.

En las tablas 6.1 y 6.2 se presentan resultado del cálculo del balance de masas y la determinación de los procesos geoquímicos que explican la calidad del agua en el caso de dos pozos de observación en la Cuenca Sur de La Habana.

El empleo del sistema informático MODELAGUA ha posibilitado la determinación cuantitativa de los procesos geoquímicos que controlan la composición química de las aguas en los acuíferos kársticos costeros afectado por la intrusión marina: disolución de calcita y dolomita, precipitación de calcita, dolomitización, reducción anaeróbica de sulfato e intercambio iónico, tanto directo como inverso (Fagundo et al, 1999; 2002; González et al 1999. González, 2003).

En resumen, estos sistemas ofrecen ventajas en la caracterización hidrogeoquímica de cuencas y redes de control de calidad. Por otra parte permiten evaluar los diferentes tipos de aguas, su variación estacional en diferentes intervalos de tiempo y su estado respecto al equilibrio de los minerales constitutivos del material acuífero (grado de agresividad y saturación respecto a los minerales constituyentes de las rocas por donde discurren dichas aguas).

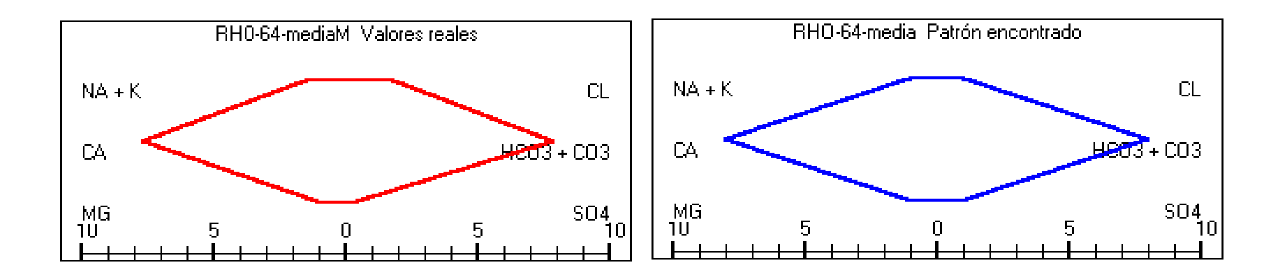


Figura 6.24. Patrones hidrogeoquímicos de las aguas del pozo RHO-64. Izquierda: valores medios de los datos utilizados para la modelación; derecha: valores medios de los datos utilizados para la validación de los modelos (MODELAGUA).

Figura 6.25. Patrones hidrogeoquímicos de las aguas del pozo RSC-7, Llanura Sur de Pinar del Río.

Tabla 6.1. Balance de masas y procesos geoquímicos producidos por extracción de las lluvias en el pozo Rancherita a los 20m.

DATOS:	CO_2	Cl	HCO_3	SO_4	Na	Ca	Mg	K.
Rancherita	0,90	1,10	6,60	0,13	0,46	3,06	0,16	0,01
Lluvia	0,12	0,24	0,28	0,00	0,10	0,18	0,03	0,00
Factor de concentración:	4,683							
DELTA IONICO:	0,78	0,00	4,22	0,13	0,00	2,23	0,01	0,01
PROCESOS:								
Calcita (Disolución)	-2,23	0,00	4,46	0,00	0,00	2,23	0,00	0,00
Pirita - Hemetita	0,26	0,00	-0,26	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2 (biogénico)	2,76	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL:	0,78	0,00	4,21	0,13	0,00	2,23	0,00	0,00
ERROR:	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01

$$2.23\ CO_2 + 2.23\ H_2O + 2.23\ CaCO_3 = 2.23\ Ca^{2+} + 4.46\ HCO_3^-$$

Calcita

$$0.63\ FeS_2 + 0.23\ O_2 + 0.26\ HCO_3^- = 0.63\ Fe(OH)_2 + 0.13\ SO_4^{2-} + 0.26\ CO_2 + 0.04\ H_2O$$

Pirita Hematita

$$2.76\ CH_2O + 2.76\ O_2 = 2.76\ CO_2 + 2.76\ H_2O$$

Análisis de mezcla del pozo Alvaro Barba a 23 m de profundidad.

Tabla 6.2. Análisis de mezcla del pozo Alvaro Barba a 23m de profundidad.

DATOS:	CO_2	Cl	HCO_3	SO_4	Na	Ca	Mg	K .
Alvaro Barba (23m)	0,30	327,60	0,60	2,60	208,84	33,76	26,10	6,46
Lluvia	0,12	0,24	0,28	0,00	0,10	0,18	0,03	0,00
Agua Mar	0,00	660,00	2,40	22,60	467,26	11,00	62,00	4,14
MEZCLA: 40,6% de agua dulce y 69,6% de agua de mar								
DELTA IONICO:	0,26	0,00	-1,04	-10,89	-63,40	27,13	-6,87	-1,96
PROCESOS:								
Calcita (Precipitación)	11,42	0,00	-22,83	0,00	0,00	-11,42	0,00	0,00
Calcita - Dolomita	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,87	-6,87	0,00
Hemetita - Pirita	-21,79	0,00	21,79	-10,89	0,00	0,00	0,00	0,00
Na-Ca Intercambio	0,00	0,00	0,00	0,00	-63,40	31,70	0,00	0,00
K-Ca Intercambio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00	-0,96
CO2 (biogénico)	10,62	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TOTAL:	0,26	0,00	-1,04	-10,89	-63,40	27,13	-6,87	-1,96
ERROR:	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

$$11.42\ Ca^{2+} + 22.83\ HCO_3^- = 11.42\ CO_2 + 11.42\ H_2O + 11.42\ CaCO_3$$

Calcita

$$11.74\ CaCO_3 + 6.87\ Mg^{2+} = 6.87\ CaMg(CO_3)_2 + 6.87\ Ca^{2+}$$

Calcita Dolomita

$$6.46\ Fe(OH)_2 + 10.89\ SO_4^{2-} + 21.79\ CO_2 + 2.72\ H_2O = 6.46\ FeS_2 + 20.43\ O_2 + 21.79\ HCO_3^-$$

Hematita Pirita

$$63.4\ Na^+ + 31.7\ CaR_2 = 31.7\ Ca^{2+} + 63.4\ NaR$$

$$1.96\ K^+ + 0.98\ CaR_2 = 0.98\ Ca^{2+} + 1.96\ KR$$

$$10.62\ CH_2O + 10.62\ O_2 = 10.62\ CO_2 + 10.62\ H_2O$$

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 7. Denudación química

Intensidad de la denudación química

El proceso de tipo exógeno o de intemperismo, que ocurre por acción de las aguas sobre los macizos carbonatadas y que da como resultado la formación del karst, se conoce como denudación química.

Desde el pasado siglo numerosos investigadores, especialmente geomorfólogos, karstólogos e hidrogeólogos, han llevado a cabo estudios cuantitativos para determinar la intensidad de los procesos de disolución de las rocas carbonatadas, con el objetivo de interpretar la transformación del relieve en esos terrenos, comparar la velocidad de la erosión en diferentes medios y latitudes, así como para entender la naturaleza de los procesos (Ford y Williams, 1989).

La intensidad con que ocurre la denudación química ha sido objeto de estudio de muchos investigadores, como son: Corbel (1959) y Pulina (1974; 1992). El método consiste en calcular la cantidad de $CaCO_3$ eliminado del macizo kárstico por las aguas en un determinado período de tiempo.

El método propuesto por Pulina, actualmente uno de los más utilizados por los especialistas, es el siguiente:

$$D_m = a \cdot dT \cdot q \qquad (7.1)$$

Donde:

D_m: Denudación química, en m^3/km^2 ó mm/ 1 000 años.

a: Coeficiente que para rocas carbonatadas toma el valor 12,6.

dT: Mineralización de las aguas producida por la interacción agua-roca, en mg/L, siendo:

$$dT = T - T_a \qquad (7.2)$$

T : Mineralización de las aguas en las emergencias.

T_a: Mineralización de las aguas de las precipitaciones.

q : Módulo de escurrimiento, en L/s, siendo:

$$q = 1000\frac{Q}{S} \qquad (7.3)$$

Q: Caudal o gasto de la emergencia, en m^3/s.

S: Área de la cuenca de captación, en km^2.

El empleo de este método (ecuación 7.1) u otros similares, ha permitido medir en forma cuantitativa la intensidad de los procesos de denudación química en diferentes regiones kársticas (Pulina, 1974; Sauro y Meneghel, 1986; Pulina et al, 1984; Fagundo et al, 1986; Rodríguez et al, 1989; 1991; 1992; 1993).

Un sistema computarizado denominado SAPHID (Sistema Automatizado para el Procesamiento de Datos Hidrogeológicos), ha sido implementado recientemente para

calcular la intensidad de la denudación química y el balance hídrico en cuencas experimentales kársticas (Vinardell, Rodríguez y Fagundo, 1991).

Resultados comparativos de la denudación química en diferentes latitudes

A mediados del pasado siglo el geomorfólogo Jean Corbel (en: Ford y Williams, 1989) creó un gran impacto en la comunidad científica especializada, al presentar los resultados obtenidos a partir de miles de mediciones de campo en diferentes países. Según sus cálculos, la denudación química era más intensa en las altas montañas de los países templados, atribuyéndole a la temperatura el papel principal en estos procesos, debido a la mayor solubilidad del CO_2 a bajas temperaturas. Estas consideraciones fueron objeto de muchas disputas por parte de otros geomorfólogos, sobre la base de las evidencias de campo, quienes planteaban que los procesos de intemperismo eran más rápidos en condiciones de clima húmedo y caliente.

Los trabajos de tipo cuantitativo que quedaron interrumpidos a la muerte de Corbel en un accidente, fueron continuados por Pulina (1974), quien encontró que existía una relación lineal entre la denudación química y las precipitaciones, así como por Gams (1976) y Priesnitz (Ford y Williams, 1989), quienes demostraron que la denudación química dependía del escurrimiento. Las magnitudes más intensas de la denudación fueron determinadas por Maire (1981) en una región de Nueva Guinea, donde las precipitaciones medias anuales son extraordinariamente elevadas, del orden de 5700-12000 mm.

Entre 1984 y 1989 se desarrolló un programa de investigación auspiciado por la UNESCO denominado PIGEK (Programa de Investigación sobre la Génesis y Evolución del Karst), seleccionándose polígonos experimentales en Polonia y Bulgaria; la isla de Spitsbergen y Cuba, representativos de los sistemas kárstícos desarrollados en condiciones de clima templado, polar y tropical respectivamente, donde quedó demostrado el papel dominante de las precipitaciones y las condiciones más favorables del clima húmedo y caliente en los procesos de denudación química (Pulina, Fagundo, 1984; 1992; Rodríguez et al, 1989; Fagundo et al, 1986; Rodríguez y Fagundo, 1995). En la tabla 7.1 se presentan los resultados de las mediciones efectuadas en Cuba por el colectivo cubano polaco, así como en otros países por diferentes investigadores.

Tabla 7.1. Magnitud de la denudación química ($m^3/km^2año^{-1}$) en regiones kársticas de diferentes zonas climáticas.

Región climática	Relieve	Sitio (país)	Dq $m^3/km^2año^{-1}$	Referencia
Tropical	Llanura costera	Península de Yucatán (México)	15.0	1
		Cuenca Artemisa (Cuba)	31.0	2
	Montañas bajas	Sierra de los Organos (Cuba) Meseta del Guaso (Cuba)	53-88	3 4
	Montañas medianas	Pan de Guajaibón Cuba)	92; 133	(3); (4)
Mediterráneo	Montañas bajas	Upland karst (Eslovenia)	53-88	3
	Montañas medianas	Pre Alpes Venetian (Italia) Pre Alpes Venetian (Italia)	44-98 23-70	3 3
	Montañas altas	Apeninos Central (Italia) Alpes Julian (Eslovenia) Cáucaso SW (Georgia)	153-130 51-67 114-139	3 3 3
Templado fresco y transiconal	Montañas bajas	Dobregen (Bulgaria) Cracovia-Silesia (Polonia)	23 24-26	3 3
	Montañas medianas	Vrakanska (Bulgaria) Sudetes (Polonia)	38 20-33	3 3
	Montañas altas	Pirin (Bulgaria) Altos Tatras (Polonia)	47 49	3 3
Templado frío	Montañas bajas	Irkutsk (Siberia)	1-6	3
	Montañas medianas	Khamar Daban (Siberia)	22	3
	Montañas altas	Tunkinsk (Siberia)	13	3
Subpolar	Montañas bajas	Hornsud - permafrost (Spitsbergen)	11	3
	Montañas medianas	Hornsud - glaceares (Spitsbergen)	32	3

Referencia: 1) Hashaw y Back (1980); 2) González y Fagundo, Inédito; 3) Pulina, M., J.R. Fagundo (1992); 4) Rodríguez, J. E y J.R (1995).

En las regiones kársticas costeras con relieve de llanura, los primeros trabajos en que se midió la magnitud de la denudación química se deben a Hanshaw y Back (1980), quienes calcularon la cantidad de masa química que es eliminada por disolución en una cuenca subterránea ubicada en la Península de Yucatán, la cual, desde el punto de vista geológico, geomorfológico e hidrógeológico presenta muchas similitudes con la Cuenca Sur de La Habana.

Tomando en consideración que en Yucatán no existían corrientes superficiales y que toda la descarga de los acuíferos se producía en las proximidades de la línea de costa, Hanshaw y Back estimaron la recarga total del sistema acuífero a partir de la diferencia entre las precipitaciones medias anuales y la evapotranspiración, determinada esta última mediante una expresión empíricas dependiente de la temperatura. Según los cálculos realizados por los referidos investigadores, cada litro de agua que se mueve en forma subsuperficial en la cuenca aporta 2.5 mmol de calcita disuelta, de modo que, considerando la superficie de la cuenca (65 500 km^2),

la magnitud de la denudación química anual calculada fue 15.0 toneladas métricas por cada km^2. Los cálculos realizados por González y Fagundo en Cuenca Sur de La Habana, arrojaron que esta magnitud era de 31.0 toneladas métricas por cada km^2 al año (Tabla 4).

En la figura 7.1, se muestra la dependencia entre el escurrimiento (directamente relacionado con las precipitaciones) y la intensidad de denudación química.

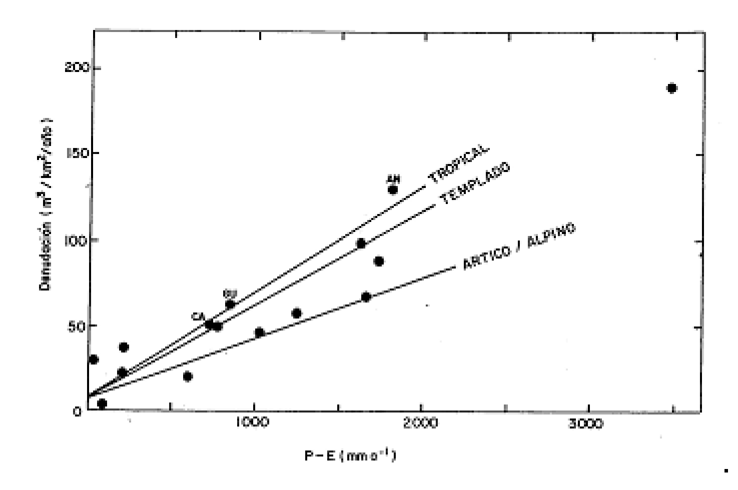


Figura 7.1. Variación de la denudación química con el escurrimiento en diferentes latitudes.

Factibilidad de las rocas al proceso de disolución

Un factor determinante en todo proceso de disolución de minerales, es sin duda, el estado de división de la partícula. Es bien conocido que mientras más superficie de exposición presente los cristales al ataque del agua, más rápidamente se producirá su disolución, deteniéndose este proceso al alcanzar el agua su condición de saturación.

En la naturaleza, la factibilidad de un macizo carbonatado a la disolución química o karstificación, viene dada por la composición de las calizas; su estado de agrietamiento, porosidad y textura; el estado de yacencia de las secuencias carbonatadas y no carbonatadas, así como otros aspectos relacionados con la tectónica; el tiempo de contacto de las aguas con las rocas, la presencia o no de suelos y sus tipos; el contenido de materia orgánica en el suelo y sus condiciones pedoclimáticas; la actividad del hombre y otros factores.

La textura de las calizas al igual que la de otras rocas, está determinada por el carácter espacial de los cristales o elementos componentes, lo cual se puede deber al resultado de procesos de recristalización, presentándose como una textura de tipo cristalina, granular o microcristalina.

La porosidad de la roca está relacionada con la textura y depende de la relación entre el volumen de huecos respecto al volumen total de la misma. La porosidad se mide en tanto porciento de espacios vacíos o poros con relación al volumen total de masa de roca.

El proceso de karstificación se hará más o menos factible de acuerdo con la naturaleza, dimensiones, repartición y relaciones mutuas de oquedades.

Se han definido dos tipos de huecos: primarios y secundarios, los primeros se originaron durante el proceso de formación de las rocas, mientras que los segundos, son el resultado de los cambios sufridos por las mismas con posterioridad a su formación.

Algunos especialistas han considerado la existencia en el karst de varios tipos de oquedades, por ejemplo, el karstólogo español Fernández Rubio (1975), ha postulado lo siguiente:

1. Poros intersticiales: Porosidad primaria que se reduce frecuentemente por disposición de calcita durante la diagénesis o subsecuentemente.

2. Fisuras y fracturas: Facilitan el desarrollo de la porosidad secundaria por la acción disolvente del agua circulante a través de éstas. La estratigrafía también facilita la anisotropía primaria favorable para la circulación, aunque en menor grado que las fracturas.

3. Cavidades: La circulación del agua en las calizas agranda las oquedades originales y crea cavidades que tienden a integrarse direccionalmente. Estas cavidades adoptan formas diferentes en las distintas zonas hidrogeológicas.

La geomorfóloga inglesa Sweeting (1965), ha señalado que existen más de 500 tipos de calizas del Carbonífero en el norte de Inglaterra, cuyas porosidades varían entre 2 y 25 %. De acuerdo a sus estudios, en las micritas la porosidad media es de 2 % o menos, en las espartitas ésta varía entre 5 y 8 %, así como en las biomicritas, las cuales alcanzan entre 15 y 25 %. Estas últimas calizas son alrededor de dos veces más solubles que las espartitas y las micritas para un tiempo de contacto, así como condiciones de disolución similares. Las aguas que drenan las biomicritas alcanzan una dureza del orden de 160 a 180 ppm de $CaCO_3$, mientras las que se escurren a través de las espartitas alcanzan sólo 80 ppm, en similares condiciones de tiempo y precipitaciones.

Difusión del CO_2 en el agua

El contenido medio de CO_2 en el aire atmosférico es, según Hutchinson (1957), de $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ atm (bar), que de acuerdo con Bakalowicz (1979) corresponde a 0,6 mg de CO_2/L de aire. Este valor varía con relación a la altitud y latitud. En las zonas montañosas esta magnitud es menor, del orden de $2 \cdot 10^{-4}$ atm (Renault, 1979), al nivel del mar adquiere 10^{-4}, mientras que en las zonas urbanas se eleva a $7 \cdot 10^{-4}$ (Bögli, 1969; Dupessy y Lambert, 1978). En el suelo la cantidad de CO_2 es mucho mayor, pudiendo alcanzar 0,1 atm (Bögli, 1980; Bachelier, 1968 a, b; Miotke, 1971; 1974).

El contenido del CO_2 del aire de las cuevas en distintos países ha sido objeto de estudio de muchos karstólogos (Renault, 1971; 1979; Ek, 1969; 1979; Ek et al,

1968; 1969; 1981), así como su variación estacional. En general, la cantidad de este gas en las cavidades kársticas depende de la distancia de la fuente generadora (el suelo), la morfología de la cueva, las características de circulación del aire, la altura, el clima de la región y otros factores.

La disolución de CO_2 en el agua es un fenómeno físico, que está controlado por la ley de Henry:

$$pCO_2 = D\ (H_2CO_3) \quad (7.4)$$

Donde:

D: Coeficiente de difusión que depende de la temperatura.

(H_2CO_3): Actividad del CO_2 disuelto en agua.

El coeficiente D determina la transición del CO_2 del aire al agua, siendo su valor:

$$D_{aire} = 1\ cm^2/s\ \ (25\ °C) \qquad (7.5)$$

$$D_{agua} = 0{,}95 \cdot 10^{4,5}\ cm^2/s\ (0\ °C) \quad (7.6)$$

Esto significa que la velocidad de difusión del CO_2 es 10 000 veces menor en el agua que en el aire. A partir de la ecuación 1.33 se deduce la expresión formulada por Trombe (1952):

$$CO_2\ (g/L) = M\ pCO_2 \qquad (7.8)$$

donde:

M: Coeficiente de difusión

Si se considera que un litro de CO_2 pesa 1,964 g y que 44 es el peso molecular se obtendrá:

$$M = \frac{1}{D}\frac{1{,}964}{44} = \frac{0{,}04636}{D} \qquad (7.9)$$

Los valores de M reportados por Roques (1964) difieren relativamente muy poco de los calculados por Trombe (1952) para temperaturas entre 0 y 25 °C. Mediante la expresión 7.8 se han podido crear nomogramas que permiten calcular la presión de CO_2 en la atmósfera, en contacto con el agua, en función de la concentración del gas disuelto (Figura 7.2).

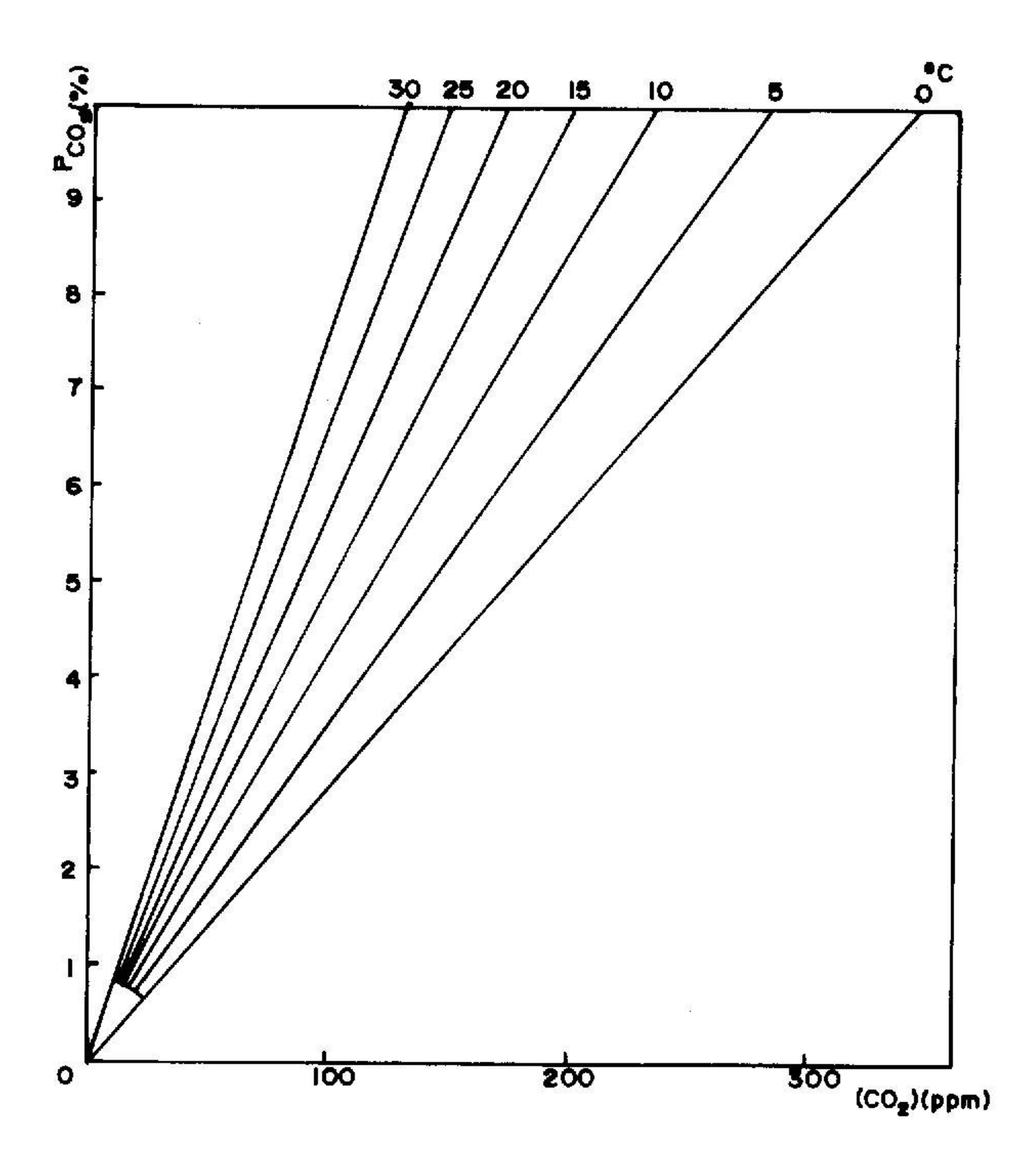


Figura 7.2 Nomograma para el cálculo de del contenido de CO_2 de la atmósfera en contacto con el agua, en función del contenido del gas disuelto en la misma (Bögli, 1980).

Generación de CO_2 en el suelo

La fuente esencial generadora de CO_2, que el agua adquiere en su recorrido subterráneo, es sin duda alguna el suelo (Schoeller, 1941; 1950).

El CO_2 de la atmósfera del suelo puede exceder teóricamente, según Roques (1962 a) hasta 300 veces y según Trombe (1952), hasta 700 veces el del aire atmosférico. Las mediciones efectuadas por Bögli (1969) arrojaron un contenido de CO_2 en el suelo de 10,2 %, que comparado con el de la atmósfera del aire (0,035 %), representa unas 291 veces más.

El mecanismo mediante el cual este gas se produce en la biósfera comprende la fotosíntesis de la materia orgánica, la respiración de las plantas y la ulterior descomposición de éstas; proceso que se lleva a cabo en virtud de la acción de las bacterias y otros microorganismos, lo cual se puede representar de la forma siguiente:

fotosíntesis

$$n\,CO_2 + n\,H_2O \leftrightarrow n\,CH_2O \quad (7.10)$$

respiración

descomposición

Durante el proceso de descomposición de las plantas, la actividad enzimática de las bacterias y otros microorganismos transforma la materia orgánica producida por la fotosíntesis en sustancias húmicas: ácidos húmicos y fúlvicos, los cuales a su vez, se descomponen produciendo CO_2 y agua. Este proceso se conoce como humificación.

La respiración de las raíces de la macroflora y la actividad de los microbios descomponiendo la materia orgánica son procesos productores de CO_2. De ahí la importancia que tienen los factores ecológicos en la formación del karst (Bárány-Kevei, 1992).

Bachelier (1968 a, b; 1971), da una información precisa y cuantitativa sobre el mecanismo de producción de CO_2 en el suelo. Los factores determinantes en este proceso son, entre otros, los relacionados con el efecto del clima (temperatura, humedad); los que dependen de la naturaleza física del suelo (aireación, granulometría) y los dependientes de la composición química (presencia de minerales solubles, de elementos como el calcio y el hierro que facilitan la estabilidad estructural del suelo). Relacionados con estos factores se encuentran además, la presencia de abundante materia orgánica y de microorganismos (Bakalowicz, 1979).

En general, el contenido de CO_2 del suelo es muy variable, influyendo además el tipo de suelo, textura, horizonte, profundidad, drenaje, cobertura vegetal, flora y fauna presentes, así como la duración de los períodos alternativos de las estaciones climáticas.

El efecto del clima sobre la producción de CO_2 en el suelo, se determinó cuantitativamente de manera directa, a través del estudio de la variación estacional del contenido de CO_2 del suelo a lo largo de un año y en forma indirecta, a través de la determinación del contenido de carbonatos disueltos en las aguas. Los experimentos llevados a cabo por Bachelier (1971) ponen de manifiesto, que la máxima cantidad de gas se produce en verano y la mínima en invierno a temperaturas inferiores a 0 °C.

Otro elemento del clima que ejerce un papel importante en el proceso de generación de CO_2 es la humedad, cuyo valor óptimo según Bachelier es de 20 a 40 %. Un exceso por encima de este valor limita la actividad biológica.

Currie (1961) ha señalado que los factores pedológicos que tienden a facilitar la difusión del CO_2 y el drenaje de las aguas, favorecen la producción de este gas en el suelo.

El efecto del pH y la composición química del suelo sobre la generación de CO_2 se ha evaluado por Miotke (1974), quien encontró que cuando el pH del suelo se encuentra cercano a la neutralidad o es ligeramente básico, la actividad biológica es más eficiente que cuando el pH es ácido. La presencia de calcio en cantidades apreciables tiende también a facilitar la producción de CO_2 en el suelo, puesto que permite la respiración homogénea de los complejos orgánicos en los distintos perfiles del suelo (Vedy et al, 1979).

Schoeller (1941; 1950) encontró que la cantidad de CO_2 de las aguas subterráneas decrece con la altura y hacia las zonas desérticas, alcanzando un máximo en las regiones mediterráneas.

Miotke (1974), comparando distintos suelos de regiones kársticas, encontró valores máximos de CO_2 en los suelos tropicales de Puerto Rico y Jamaica (0,6 a $6 \cdot 10^{-2}$ atm), y mínimos en la región fría de las montañas Rocosas del Canadá (de 0,04 a $0,5 \cdot 10^{-2}$ atm), así como Alaska (de 0,04 a $0,05.10^{-2}$ atm). En contraste con estos resultados, en las mediciones de Ca^{2+} y Mg^{2+} efectuadas en aguas kársticas, no encontró diferencias significativas entre clima tropical y templado. La opinión de este investigador es que el comportamiento del CO_2 en esas aguas está relacionado con la cobertura vegetal del suelo y las reacciones cinéticas asociadas con el tiempo de residencia del agua en el acuífero.

Smith y Atkinson (1976) han reportado rangos medios de pCO_2 entre 0,2 y 11,0 % en regiones tropicales, con un valor extremo de 17,5 %; mientras que en las zonas de clima templado reporta valores entre 0,1 y 3,5 %, así como contenidos ocasionalmente extremos de 10 %. En las regiones árticas se han observado valores de pCO_2 entre 0,1 y 0,2 %, mientras que en la tundra alpina éstos han alcanzado entre 0,01 y 0,5 % (Miotke, 1974).

Mediciones del contenido de CO_2 en el suelo

La karstificación que experimenta un macizo carbonatado como resultado de la disolución química de las calizas, viene dada por la composición de las mismas; su estado de agrietamiento, porosidad y textura; el estado de yacencia de las secuencias carbonatadas y no carbonatadas, así como otros aspectos relacionados con la tectónica; el tiempo de contacto de las aguas con las rocas, la presencia o no de suelos y sus tipos; el contenido de materia orgánica en el suelo y sus condiciones pedoclimáticas; la actividad del hombre y otros factores (Fagundo, 1996). En particular, la cantidad de CO_2 disponible en el aire del suelo constituye un factor determinante en todo proceso de disolución de carbonatos.

Si bien el contenido medio de CO_2 en el aire atmosférico en condiciones naturales, varía entre 10^{-4}- $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ atm según la altitud y latitud (Hutchinson, 1957; Renault, 1979), el mismo puede alcanzar valores del orden de $7 \cdot 10^{-4}$ en las zonas urbanas (Dupessy y Lambert, 1978). En el suelo la cantidad de CO_2 es mucho mayor, pudiendo alcanzar 0,1 atm (Bögli, 1980; Miotke, 1974).

En general, el contenido de CO_2 del suelo es muy variable, influyendo además el tipo de suelo, textura, horizonte, profundidad, drenaje, cobertura vegetal, flora y fauna presentes, así como la duración de los períodos alternativos de las estaciones climáticas. Los experimentos llevados a cabo por Bachelier (1971) ponen de manifiesto, que la máxima cantidad de gas se produce en verano y la mínima en invierno a temperaturas inferiores a 0 °C.

En la tabla 7.2 se resumen los resultados de las mediciones de CO_2 en diferentes tipos de suelo realizadas por algunos investigadores. En general, las mayores pCO_2 se han encontrado en los suelos tropicales y las menores en los de las regiones polares.

Sin embargo, en ocasiones se han reportado mayores contenidos de $CaCO_3$ en algunas aguas kársticas de regiones templadas, cuyos suelos poseen una pCO_2 inferior al de las regiones tropicales. En esos casos influyen factores tales como las condiciones de circulación de las aguas en condiciones de sistema abierto o cerrado, así como la mayor cantidad de calcita en el suelo (Drake, 1984). Un agua que disuelve los minerales en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2, incrementa menos el contenido de $CaCO_3$ disuelto que la que lo hace en condiciones de sistema abierto, independientemente de la latitud en que se encuentre.

Tabla 7.2. Contenido de CO_2 medido en suelos de diferentes latitudes.

Tipo de suelo y región	Autores	Concentración de CO_2		pCO_2 (exponencial)
		atm.	%	atm.
Tropical (Puerto Rico y Jamaica)	Miotke (1974)	0,06-0,6		$10^{-1.2}$-$10^{-0.2}$
Tropical	Smith y Atkinson (1976)		0,2-17,5	$10^{-2.7}$-$10^{-0.8}$
Templado	Smith y Atkinson (1976)		0,1-3,5	$10^{-3.0}$-$10^{-1.5}$
(Suelos de las montañas Rocosas del Canadá)	Miotke (1974)	0,005-0,04		$10^{-4.3}$-$10^{-3.4}$
Tundra (Alaska)	Miotke (1974)	0,00005-0,04		$10^{-5.3}$-$10^{-3.4}$
Tundra alpina			0,01-0,5	$10^{-4.0}$-$10^{-3.3}$

Schoeller (1950) encontró que la cantidad de CO_2 de las aguas subterráneas decrece con la altura y hacia las zonas desérticas, alcanzando un máximo en las regiones mediterráneas.

Las mediciones del contenido de CO_2 en suelos de regiones kársticas situados en climas extremos, polar y tropical, en los ejemplos de Spitsbergen y Cuba, efectuados en forma indirecta a través de las mediciones de CO_2 en el agua (Fagundo et al, 1990), demuestran que el proceso de generación de este gas es mucho más intenso en condiciones tropicales que en condiciones polares. De la misma forma el contenido medio de $CaCO_3$ medido en las aguas cubanas es superior al de las aguas de esa región polar, lo cual indica que la karstificación es superior en el área tropical.

Las mediciones del contenido de CO_2 en suelos de regiones kársticas situados en climas extremos, polar y tropical, en los ejemplos de Spitsbergen y Cuba, efectuados en forma indirecta a través de las mediciones de CO_2 en el agua (Fagundo, Valdés y Pulina, 1987; 1990), demuestran que el proceso de generación de este gas es mucho más intenso en condiciones tropicales que en condiciones polares, tal como se puede observar en la tabla 7.3. De la misma forma el contenido medio de $CaCO_3$ medido en las aguas cubanas en superior al de las aguas de esa región polar.

Tabla 7.3 Contenidos de CO_2 y $CaCO_3$ en manantiales de regiones tropicales (Cuba) y polares (Spitsbergen)

Situación	**Fecha**	**País**	**CO_2 (mg/L)**	**$CaCO_3$ (mg/L)**
Cuenca del río Cuyaguateje	12-8-70	Cuba	17,4	174
Cuenca del río San Marcos	10-9-86	Cuba	19,8	230
Cuenca del río Guaso	10-2-88	Cuba	19,8	175
Región de Gandpassed	8-9-85	Spitsbergen	2,6	32
Región de Gandpassed	10-9-85	Spitsbergen	5,9	45
Región de Gandpassed	24-9-85	Spitsbergen	3,7	40

Los relativamente altos contenidos de dureza observado en algunas aguas de Spitsbergen están asociados al origen profundo de las mismas (en este caso las aguas de tipo termomineral), al estado de trituración mecánica de las rocas por la acción de los glaciares (lagos en las morrenas) o al efecto crioquímico que se produce al acercarse el invierno polar (fenómeno observado en las aguas del río Brattegg, las aguas que drenan de la cueva Kvisla y en otras aguas de las regiones estudiadas). El mayor contenido de CO_2 fue observado en las aguas procedentes de la tundra (vegetación enana del círculo polar), lo cual demuestra que a pesar de encontrarse congelados los suelos polares (permafrost), es significativa en los mismos la actividad microbiológica.

Sin embargo, en ocasiones se han reportado mayores contenidos de $CaCO_3$ en algunas aguas kársticas de regiones templadas, cuyos suelos poseen una pCO_2 inferior al de las regiones tropicales. En esos casos influyen factores tales como las condiciones de circulación de las aguas en condiciones de sistema abierto o cerrado, así como la mayor cantidad de detritos de calcita en el suelo (Drake, 1984). Un agua que disuelve los minerales en condiciones de sistema cerrado respecto al CO_2, incrementa menos el contenido de $CaCO_3$ disuelto que la que lo hace en condiciones de sistema abierto, independientemente de la latitud en que se encuentre.

Ford y Williams (1989), prefieren utilizar los términos sistemas coincidente y subsecuente en lugar de abierto y cerrado respectivamente, tomando como base los carbonatos disponibles en el cuerpo rocoso para la disolución, su porosidad, la capa de cobertura del karst y la pCO_2.

Algunos investigadores han reportado relaciones matemáticas empíricas que expresan la pCO_2 en función de la temperatura o de la evapotranspiración. Drake y Wigley (1975) encontraron que en las aguas kársticas procedentes de manantiales en calizas y dolomías de Estados Unidos y Canadá se cumple la relación matemática:

$$\log pCO_2 = -2 + 0{,}04\,T \qquad (7.11)$$

Donde:

T: Temperatura anual, en °C.

Sin embargo, Bakalowicz (1976) plantea que la temperatura media anual no ofrece una estimación adecuada de la pCO_2, por la amplia variación que sufre aquel parámetro durante las distintas estaciones del año.

Drake (1983) encontró que la ecuación 7.11 da buenos resultados si los valores de la pCO_2 son tomados de mediciones en el suelo, en lugar del CO_2 de las aguas carbonatadas. Este investigador realizó mediciones desde el ártico hasta el trópico, los resultados reales fueron más concordantes que los calculados mediante la expresión 7.12 cuando las precipitaciones medias eran pobres.

$$\log pCO_2 = 2{,}55 + 0{,}004\ P \qquad (7.12)$$

Donde:

P: Precipitaciones, en mm.

También se obtuvo buena correlación con la evapotranspiración (ecuación 7.13), la cual está relacionada con la duración de la estación de cultivo y donde es más favorable la generación del CO_2 en el suelo:

$$\log p\ CO_2 = -\ 3{,}47 + 2{,}09\ (1 - e^{-\ 0{,}001\ 72AET}) \qquad (7.13)$$

Donde:
AET: Evapotranspiración media anual.

La abundancia de materia orgánica como factor de generación de CO_2 también se ha evaluado de forma cuantitativa. Según Paterson (1972) de 2 a 10 L/m^2 de CO_2 por día se produce en un suelo donde las plantas crecen vigorosamente.

Bray (1977a) ha estudiado en forma indirecta este efecto, determinando la demanda química de oxígeno en las aguas kársticas (por oxidación con permanganato). Encontró que existía una correlación entre la demanda química de oxígeno y la agresividad de las aguas. Este tipo de mediciones ha sido más ampliamente utilizado para medir el efecto del impacto ambiental en el karst (Veccholli et al, 1984; Legrand, 1984; Laurent, 1985; Hemmel, 1990) y evaluar la capacidad autodepuradora de los cursos receptores de residuales urbanos e industriales.

Otras fuentes generadoras de CO_2

El CO_2 de las fuentes magmáticas puede penetrar en los acuíferos que se encuentran en áreas de reciente actividad volcánica (White, 1977). En el karst, en virtud de su fisuración, el CO_2 disuelto en fluidos hidrotermales puede ascender desde niveles muy profundos y combinarse con las aguas meteóricas. Según Bakalowicz (1979), éste es el caso de las emergencias kársticas de Lez y Lerón en la región de Montpelier, donde la pCO_2 de las aguas alcanzan de 0,5 a 0,1 atm,

mientras que las aguas más superficiales de la misma región poseen una pCO_2 inferior a 0,01 atm.

Según Liskowski (1975), mediante los movimientos epirogénicos que tienen lugar en la corteza terrestre, en los desplazamientos tectónicos de tipo isostáticos y en los movimientos exógenos de las masas rocosas, se puede crear CO_2 capaz de disolver carbonatos a grandes profundidades. Un proceso de tipo triboquímico similar fue realizado mediante experimentos de laboratorio (Peters, 1962). La ecuación química es la siguiente:

$$CaCO_3\,(s) + \text{Energía de frotamiento} = CaO\,(s) + CO_2\,(s) + \text{Calor} \qquad (7.14)$$

Por esta vía se obtuvo 2 cm^3 de CO_2 a partir de 5 g de calcita pura a 25 °C.

Otro proceso en el cual se puede obtener CO_2 de origen no pedológico, es por medio de la acción directa de ácidos fuerte sobre los carbonatos:

$$2\,HCl\,(l) + CaCO_3\,(s) = Ca^{2+}\,(ac) + 2\,Cl^-\,(ac) + H_2O\,(l) + CO_2\,(g) \qquad (7.15)$$

$$H_2SO_4 + CO_2(l) + CaCO_3\,(s) = Ca^{2+}\,(ac) + SO_4^{2-}\,(ac) + H_2O\,(l) + CO_2(g) \qquad (7.16)$$

$$2\,HNO_3\,(l) + CaCO_3\,(s) = Ca^{2+}\,(ac) + NO_3^-\,(ac) + H_2O\,(l) + CO_2\,(g) \qquad (7.17)$$

Este tipo de reacción ha provocado en algunas ocasiones, cambios apreciables en la calidad del agua por vertimiento de residuales industriales ácidos en el karst, dando lugar a una corrosión acelerada.

Con gran frecuencia se produce en Europa y Estados Unidos lluvias ácidas, con un pH entre 3.5 y 6.4, como consecuencia de la contaminación ambiental. Las principales fuentes de esta acidez la constituyen el H_2SO_4 , CO_2 y el HNO_3 obtenidos por la oxidación en la atmósfera del SO_2 y el nitrógeno respectivamente, en los procesos de combustión industrial.

Las cantidades de ácidos fuertes que atacan las rocas carbonatadas por esta vía, no obstante, son pequeñas. Las mediciones efectuadas en las aguas que llegan a las cavidades kársticas en regiones sujetas a lluvias ácidas resultan neutralizadas por el medio carbonatado durante el recorrido hipogeo (Kogovsek y Kempe, 1989). Las mayores afectaciones por lluvias ácidas se producen sobre los bosques, creando en ocasiones verdaderas catástrofes ecológicas.

Una vía más frecuente mediante la cual se generan ácidos fuertes en las aguas naturales es por oxidación de las piritas y otros minerales sulfurosos, proceso que es acelerado por los microorganismos. La reacción correspondiente se puede expresar esquemáticamente por:

$$4\,FeS_2\,(s) + \tfrac{15}{2}\,O_2\,(g) + 23\,H_2O\,(l) + 28\,Fe^{2+}\,(ac) = 2\,Fe(OH)_3\,(s) + 30\,Fe^{2+}\,(ac) + 8\,SO_4^{2-}(ac) + 34\,H^+(ac) \qquad (7.18)$$

Mediante este proceso (ecuación 2.18) se pueden formar aproximadamente 8 ion gramos de H^+ por cada mol de FeS_2 oxidado. Muchas aguas kársticas con elevados contenidos de ion SO_4^{2-} poseen además elevadas concentraciones de $CaCO_3$, disuelto, como resultado de una producción adicional de CO_2 originado por la acción de los ácidos fuertes, creados en el proceso de oxidación de las piritas sobre los carbonatos.

En la literatura karstológica se reportan, a veces, algunos procesos espeleogenéticos que se deben a la presencia de gases y fluidos ricos en CO_2 y H_2S. Por ejemplo, Hill (1987) explica el desarrollo de grandes y exóticas cavernas como las de Carlsbad en Nuevo México, mediante la ocurrencia de la reacción de reducción siguiente:

$$C_nH_m\ (l) + SO_4^{2-}(ac) = H_2S\ (g) + CO_2\ (g) + H_2O\ (l) \qquad (7.19)$$

Petróleo

Según este investigador, en la zona profunda de la cuenca se ponen en contacto los fluidos petrolíferos con las rocas ricas en sulfato, generando cantidades apreciables de H_2S, que ascienden a la superficie y se disuelven en las aguas meteóricas. En el seno del agua, este gas se oxida parcialmente a H_2SO_4, de la forma siguiente:

$$H_2S\ (g) + 2\ O_2\ (g) = H_2SO_4\ (l) \qquad (7.20)$$

y en parte se disocia según:

$$H_2S\ (g) = H^+\ (ac) + HS^-\ (ac) \qquad (7.21)$$

De esta forma se genera CO_2, H_2SO_4 e ion H^+ libre, capaces de disolver considerable cantidad de calcita, la cual es parcialmente reemplazada por el yeso de la manera siguiente:

$$CaCO_3\ (s) + H_2SO_4\ (l) + 2\ H_2O\ (l) = CaSO_4\ 2\ H_2O\ (s) + H^+\ (ac) + HCO_3^-\ (ac) \qquad (7.22)$$

La presencia de una elevada densidad de cavernamiento en las montañas de Harz (Alemania), se ha relacionado con el intemperismo de la siderita contenida en el macizo carbonatado (Kempe,1975 a). En este proceso, por cada mol de siderita oxidada se debe formar un mol de CO_2, según:

$$4\ FeCO_3\ (s) + O_2\ (g) + n\ H_2O\ (l) = 2\ Fe_2O_3\ n\ H_2O\ (s) + CO_2(g) \qquad (7.23)$$

Siderita

Disolución y reparto de los carbonatos en las aguas naturales

La disolución de los carbonatos por las aguas naturales es un proceso complejo donde intervienen muchos factores, de ahí que, a pesar de los muchos trabajos teóricos y experimentales desarrollados, los resultados no son totalmente concordantes con los que se obtienen en la naturaleza. Esto no sucede así con la disolución de los cloruros y los sulfatos, por ejemplo, donde la correspondencia es satisfactoria.

En un agua destilada desprovista de CO_2 se disuelven 14,3 mg/L de $CaCO_3$. En contraste con esto, en semejantes condiciones es posible la disolución de 320 g/L de NaCl y 2,1 g/L de $CaSO_4$ (Sokolow, 1962). Cuando se eleva la temperatura del agua excenta de CO_2, la solubilidad se incrementa.

El agua destilada en equilibrio con el CO_2 atmosférico ($3{,}2.10^{-4}$ atm) es capaz de disolver 60 mg de $CaCO_3$ a 20 °C según la ecuación 7.4.

Como el contenido de CO_2 disminuye con la temperatura, la cantidad de $CaCO_3$ también será menor a temperaturas más elevadas, a menos que este efecto sea compensado con un contenido mayor de CO_2 en el agua o una presión más elevada en la atmósfera que se encuentra en contacto con el agua.

Para alcanzar la máxima disolución de la calcita en las aguas, lo cual corresponde a un contenido de $CaCO_3$ del orden de 350 a 400 mg/L, en virtud del sistema CO_2-H_2O- $CaCO_3$, es necesaria una pCO_2 de 0,02 a 0,1 atm (ver figura 6.2).

En las aguas kársticas con mineralización inferior a 0,5 g/L, la pCO_2 y la temperatura son los dos factores determinantes en la disolución de los carbonatos. En aguas altamente mineralizadas hay que considerar además otros factores, tales como la actividad iónica, la presencia de iones foráneos (cuya influencia es despreciable en las aguas de baja mineralización), el suministro de ácidos orgánicos e inorgánicos ajenos al sistema de los carbonatos, otras fuentes generadoras de CO_2 y ácidos fuertes, así como el efecto de mezcla de aguas.

La disolución de los carbonatos está controlada cinéticamente por el contenido de CO_2. El CO_{2eq} (en equilibrio) se ha asociado al $CaCO_3$ disuelto, mientras que la pCO_2 remanente se ha relacionado con el CO_2 agresivo, capaz de seguir disolviendo los carbonatos.

El esquema siguiente resume la repartición del CO_2 en el sistema CO_2 - H_2 O-$CaCO_3$.

. CO_2 agresivo, capaz de seguir disolviendo calizas

.

.

. <u>CO_2 libre</u>

. .

. . CO_2 eq en forma de ion HCO_3^-

<u>CO_2</u>

. . HCO_3^- en forma de ion bicarbonato

. .

. <u>CO_2 combinado</u>

.

. CO_3^{2-} en muy pequeña cantidad como ion a pH cercano a la neutralidad

Disolución de los carbonatos en presencia de otros iones

La presencia de iones ajenos a los sistemas CO_2-H_2O-$CaCO_3$ y CO_2-H_2O-$MgCO_3$, tiende a aumentar la solubilidad de los carbonatos por efecto salino o de fuerza iónica, como se pudo observar en el capítulo 4.

Mediante experimentos de laboratorio, Cigna y colaboradores (1963) demostraron que la solubilidad de la calcita puede elevarse desde 10 hasta 25 % mediante la adición de 0,1 % de NaCl. Muxart (1969; 1979) también obtuvo en el laboratorio, incrementos en la solubilidad de $CaCO_3$ en presencia de NaCl y MgCl. En este último caso, el incremento fue aún mayor como consecuencia de la formación de los pares iónicos $NaCO_3^-$, $NaHCO_3^o$, $MgCO_3^o$ y $MgHCO_3^+$. A similares conclusiones había llegado Roques (1964). Este especialista resaltó el hecho de que trazas de sales extrañas, presentes en el sistema de los carbonatos, elevan apreciablemente la solubilidad del $CaCO_3$, en la cual tienen gran significación los procesos naturales, sugiriendo una modificación de la curva de solubilidad de Tillman-Trombe utilizada para medir la agresividad de las aguas.

Si el proceso de disolución de la calcita tiene lugar en presencia de dolomita, se debe esperar por efecto de ion común, que se produzca precipitación de $CaCO_3$ (Wigley,1973 a). También se encontró que un agua en equilibrio con la calcita pura,

era capaz de precipitar $CaCO_3$ en una zona dolomítica como resultado de la disolución incongruente de esta última.

Muxart (1975) estudió la mezcla de calcita y dolomita en proporciones similares a las que se encuentran en las dolomías, encontrando que la solubilidad de la calcita disminuye sensiblemente en presencia de $CaMg(CO_3)_2$. Sin embargo, Picknet (1972; 1977 a, b) encontró que el efecto de ion común se cumple para relaciones $CaCO_3$:$MgCO_3$ mayores de 0,1, no así cuando estas relaciones son del orden de 0,03 a 0,04. A esas bajas proporciones, se produce un anómalo aumento de la solubilidad de la calcita que tiene mucha importancia en los procesos kársticos.

La presencia de elementos minoritarios o trazas en las aguas naturales, reduce la solubilidad de la calcita y este efecto de inhibición se incrementa con el contenido de esas trazas. Este comportamiento se ha denominado efecto de los elementos trazas (Terjesen et al, 1961), el cual se debe a la absorción de los iones metálicos en la superficie del cristal. En orden decreciente de su efectividad se encuentran los metales escandio, plomo, manganeso, níquel, bario y magnesio. Por ejemplo, 6 mg/L de Cu^{2+}o 1 mg/L de Pb^{2+}, reduce 2 veces la solubilidad de la calcita a 1 atm de pCO_2. Se ha encontrado también que el ion PO_4^{3-} ejerce un efecto inhibidor en la solubilidad de la calcita.

Corrosión mediante procesos microbiológicos y bioquímicos

Los microorganismos catalizan las reacciones de oxidación-reducción más importantes que tienen lugar en el medio acuático. Las bacterias constituyen los microorganismos más importantes en las aguas subterráneas. Poseen un tamaño medio entre 0,5 y 0,3 µm, no muy pequeño en comparación con las dimensiones de los poros y oquedades de muchas rocas, especialmente las karstificables, por lo cual en muchas ocasiones se pueden mover a través del karst.

Algunas rocas como las areniscas o las de tipo arcillosas, actúan como verdaderos filtros que retienen el paso de las bacterias. Las calizas por el contrario, a causa de su agrietamiento permiten la libre circulación de bacterias aún a grandes profundidades, de ahí la fragilidad del medio kástico al impacto ambiental. Además de las bacterias, pueden estar presente en este medio algas, hongos, levaduras y protozoos.

En los ríos y presas expuestos a la contaminación, así como en la zona del suelo, la actividad microbiológica es importante, siendo menor, aunque no despreciable, en la zona de las aguas subterráneas.

La capacidad catalítica de las bacterias se debe a sus enzimas, las cuales requieren de nutrientes para la síntesis y restablecimiento de las células bacterianas. En este proceso desempeña un papel importante, las sustancias capaces de almacenar y suministrar energía como la adenosina trifosfato (ATP). Estas moléculas alto-energéticas liberan la energía necesaria para la síntesis de las células bacterianas al ser hidrolizadas.

Las bacterias que necesitan oxígeno libre para su desarrollo se denominan aeróbicas; las que por el contrario, viven en ausencia de oxígeno disuelto se nombran anaeróbicas, y las que pueden vivir tanto en presencia como en ausencia de este gas se les llaman facultativas.

El contenido de oxígeno para la supervivencia de las bacterias aeróbicas es del orden de 0,05 mg/L, aunque algunas pueden vivir en concentraciones menores. En determinadas ocasiones las bacterias son capaces de adaptarse a condiciones bastante adversas y variables, como por ejemplo, elevados flujos, condiciones de pH entre 1 y 10, temperaturas entre 0 y 75 °C y salinidades del orden del agua de mar. Sin embargo, en las aguas subterráneas muchas bacterias se encuentran en cantidades despreciables, por no disponer de algunos de los elementos básicos para su desarrollo, tales como materia orgánica consumible y nutrientes adecuados, o sufren cambios de temperatura que afectan los proceso bioquímicos.

Algunas de las reacciones químicas de oxidación-reducción catalizadas por las bacterias se presentan a continuación:

1. Producción de CO_2:

$$CH_2O\,(l) + O_2\,(g) = CO_2\,(g) + H_2O\,(l) \quad (7.24)$$

2. Denitrificación:

$$CH_2O\,(l) + \tfrac{4}{5}NO_3^-\,(ac) = \tfrac{2}{5}N_2\,(g) + HCO_3^-\,(ac) + \tfrac{1}{5}H^+\,(ac) + \tfrac{2}{5}H_2O\,(l) \quad (7.25)$$

3. Reducción de Mn (III):

$$CH_2O(l) + 2\,MnO_2\,(s) + 3\,H^+\,(ac) = 2\,Mn^{2+}\,(ac) + HCO_3^-\,(ac) + 2\,H_2O\,(l) \quad (7.26)$$

4. Reducción de Fe (III):

$$CH_2O(l) + 4\,Fe(OH)_3\,(s) + 7\,H^+\,(ac) = 4\,Fe^{2+}\,(ac) + HCO_3^-\,(ac) + 10\,H_2O\,(l) \quad (7.27)$$

5. Reducción de SO_4^{2-}:

$$CH_2O\,(l) + \tfrac{1}{2}SO_4^{2-}(ac) = \tfrac{1}{2}HS^-\,(ac) + HCO_3^-\,(ac) + \tfrac{1}{2}H^+\,(ac) \quad (7.28)$$

6. Formación de CH_4:

$$CH_2O(l) + \tfrac{1}{2}H_2O\,(l) = \tfrac{1}{2}CH_4\,(g) + \tfrac{1}{2}HCO_3^-\,(ac) + \tfrac{1}{2}H^+\,(ac) \quad (7.29)$$

La ecuación 2.25 constituye la principal fuente de suministro de CO_2 por vía bacteriana y requiere de la presencia de oxígeno disuelto en el agua. El CO_2 se combina con el agua para formar H_2CO_3 que es un ácido suficientemente fuerte

para disolver los carbonatos. El CH_2O en estas ecuaciones representa un simple carbohidrato, aunque las reacciones también pueden ocurrir con la participación de sacáridos, polisacáridos, ácidos grasos, fenoles, aminoácidos y otros compuestos orgánicos.

En el proceso de descomposición de la materia orgánica en el suelo además de CO_2 y los productos que se presentaron en las reacciones expresadas por 7.24-7.29, se forman por acción de las bacterias heterótrofas, algunos ácidos débiles como el acético, cítrico, oxálico, etcétera, que aunque son poco estables y se conservan poco tiempo en el seno del agua subterránea, son no obstante, capaces de atacar las calizas con una intensidad de hasta 10 veces mayor que la ecuación teórica (3.19, Capítulo 3) para el CO_2 (Eraso, 1981).

$$CO_2(g) + H_2O\,(l) + \underset{\text{Calcita}}{CaCO_3}\,(S) = Ca^{2+}\,(ac) + 2\,HCO_3^-\,(ac) \quad (3.19)$$

Por otro lado, se conoce la existencia de bacterias autótrofas que pueden fijar el nitrógeno del suelo, originando una cadena de reacciones en que se forma ácido nítrico, pasando previamente por amoniaco y nitrito. Este proceso se conoce como nitrificación de las aguas:

$$NH_3\,(g) + \frac{3}{2}\,O_2\,(g) = HNO_2\,(l) + H_2\,(g) \quad (7.30)$$

$$HNO_2\,(l) + \frac{1}{2}\,O_2\,(g) = HNO_3\,(l) \quad (7.31)$$

Los ácidos nítricos y otros compuestos nitrogenados relacionados, son capaces de disolver las rocas carbonatadas según las ecuaciones siguientes:

$$2\,HNO_2(l) + CaCO_3\,(s) = Ca(NO_3)_2\,(s) + H_2\,(g) + CO_2\,(g) \quad (7.32)$$

$$CH_3\,NH_2\,(l) + \frac{3}{2}\,O_2\,(g) = CO_2(g) + (OH)^-\,(ac) + NH_4^+\,(ac) \quad (7.33)$$

$$C_5\,H_4\,N_4\,O_3\,(s) + 2\,H_2O\,(l) + \frac{3}{2}\,O_2\,(g) = 2\,CO(NH)_2\,(s) + 3\,CO_2\,(g) \quad (7.34)$$

$$CO_2\,(g) + H_2\,O\,(l) + CaCO_3\,(s) = Ca^{2+}\,(ac) + 2\,HCO_3^-\,(ac) \quad (7.35)$$

Aunque el CO_2 es más soluble a bajas temperaturas, la actividad microbiológica es superior a temperaturas elevadas, lo cual trae como consecuencia que el proceso de generación de CO_2 en el suelo, sea más intenso en los países tropicales (Schoeller, 1941).

En las regiones de clima tropical no se han hecho prácticamente experimentos en el campo, con la finalidad de evaluar en forma cuantitativa la acción de los procesos microbiológicos y bioquímicos en la disolución de los carbonatos, así como otras rocas karstificables.

Algunos investigadores han llevado a cabo, recientemente, un experimento de este tipo en el Pan de Guajaibón, Sierra del Rosario, (Pulina et al, 1984; 1992) donde se registró en forma continua las variaciones del pH, la conductividad eléctrica y la temperatura, así como se hicieron análisis químicos de campo de manera sistemática, donde se estudió la evolución de las aguas depositadas en las tinajitas y otras formas de corrosión kárstica, después de la lluvia. Los resultados, demuestran que la temperatura y el pH varían según ritmos diurnos, alcanzando valores máximos cuando es más intensa la actividad solar. La mineralización experimenta un incremento progresivo, aunque no en forma regular por las variaciones del pH.

En general, se puede afirmar que la formación de lapiaz, tinajitas y otras formas de corrosión de los macizos kársticos, está condicionada por la acción de las lluvias, la presencia de materia orgánica y los procesos microbiológicos.

Deposición de la calcita a partir de aguas sobresaturadas

En la superficie terrestre existe una abundante cantidad de carbonatos de origen continental, la cual se ha formado mediante un proceso que comprende tres etapas:

1. Disolución de los iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y HCO_3^- de las rocas por las aguas meteóricas y juveniles.

2. Transporte de iones a una determinada distancia.

3. Precipitación de carbonato de calcio o magnesio como resultado de cambios de tipo químico físicos, biológicos o bioquímicos ocurridos en el medio acuoso.

El proceso de disolución de los carbonatos de calcio en condiciones normales ocurre rápidamente, el CO_2 disponible se consume y se eleva el pH. El proceso contrario es más lento. El agua puede permanecer sobresaturada mucho tiempo antes de que se produzca la precipitación de la calcita o el aragonito (Weyl, 1958). Si también hay magnesio presente, su precipitación como dolomita o magnesita es más lenta aún (Langmuir, 1964; Garrels, Thompson y Sievers, 1960).

El papel de los factores químico-físicos en la precipitación de los carbonatos fue estudiado por Muxart (1981). Según esta especialista, los sistemas de equilibrio CO_2-H_2O-$CaCO_3$ y CO_2-H_2O-$CaMg(CO_3)_2$ controlan tanto la disolución de los carbonatos, como la precipitación de los mismos a partir de una solución acuosa sobresaturada. A la temperatura y presión normales de la atmósfera terrestre, el agua se puede presentar en uno de los tres estados de la materia: sólido (nieve o hielo), líquido (agua) o gaseoso (vapor). El cambio de estado en el agua por variaciones en la temperatura o presión de vapor da lugar, por lo general, a la deposición de la materia disuelta.

Al pasar un agua líquida a la fase vapor, se consume energía térmica y se produce la evaporación del solvente, así como una sobresaturación de la solución. Un cambio en las condiciones químico-físicas en este caso favorece la precipitación

(temperatura, presión atmosférica, pCO_2, fuerza iónica, producto de solubilidad, etcétera).

Al pasar el agua de líquido a sólido (formación de hielo o nieve), la naturaleza de los solutos presentes y las condiciones en que se produce la congelación influyen en las características químico-físicas del hielo, mediante un proceso gradual de enfriamiento, el agua va incrementando su mineralización y el hielo formado al inicio posee muy pocos minerales en su red cristalina. Con el descenso progresivo de la temperatura, las capas de hielo siguientes contendrán una cantidad mayor de soluto cristalizado. Si la solución está sobresaturada y en estado de quietud, cualquier movimiento que altere la estabilidad del proceso, provocará que la solución se congele bruscamente y los hielos formados no presentan una estructura similar a cuando el proceso ocurre en forma gradual. En sentido inverso, al descongelarse este hielo parte de los minerales atrapados no pasan a la solución acuosa en forma disuelta y esto trae como consecuencia la precipitación de minerales exógenos.

Los procesos crioquímicos, mencionados en el párrafo anterior, crean a su vez grandes cambios en las propiedades químico-físicas de las aguas originadas por descongelación de los glaciares y del permafrost (suelo permanentemente congelado) de las regiones polares. La composición química de la solución determina la estructura y las dimensiones de los cristales, también influyen las características cinéticas y termodinámicas de los equilibrios involucrados, la germinación provocada por la adición de cristales o partículas ajenas y el estado de agitación o quietud de la solución, tal como ha quedado demostrado en los estudios cinéticos y experimentales (Giroy y Roques, 1971 a, b; 1972).

La precipitación de $CaCO_3$ de una solución sobresaturada se puede producir de dos maneras: a temperatura constante, por disminución de la pCO_2 o a pCO_2 constante, por elevación de la temperatura.

Mediante experimentos de laboratorio se ha demostrado que una solución de $CaCO_3$ expuesta a la atmósfera deposita primero calcita, luego verterita y finalmente aragonito, a partir de verterita (Roques, 1964). Los tres minerales constituyen formas alotrópicas del $CaCO_3$, siendo la verterita la más inestable, seguida del aragonito.

Al elevarse la temperatura se incrementa la cantidad de aragonito depositado. Por esa razón, la presencia de aragonito se ha utilizado como un indicador de paleotemperatura (Moore, 1956).

La formación de aragonito también se ha asociado a la presencia de ciertos iones, tales como Mg^{2+}, Sr^{2+} ó Pb^{2+} (Murray, 1954). En experimentos de laboratorio, se ha demostrado que la adición de Mg^{2+}como $MgCl_2$ incrementaba la deposición de aragonito con relación a la calcita (Roques, 1969 b).

Un agua que se encuentra saturada con relación a la calcita, al mezclarse con otra rica en iones ajenos al sistema CO_2-H_2O-$CaCO_3$ puede adquirir un grado de saturación menor o incluso hacerse agresiva, en dependencia de las proporciones de la mezcla; de igual forma, la adición de iones no comunes al sistema de equilibrio de

los carbonatos incrementa su solubilidad. En el caso de iones comunes a este sistema se producirá un aumento de solubilidad a bajas concentraciones y precipitación a concentraciones más elevadas. También se analizó que cuando en la disolución de los carbonatos están presentes la calcita y la dolomita, la disolución de uno de los minerales originaba la precipitación del otro.

A bajas temperaturas la dolomita es más soluble que la calcita y en el proceso de disolución del primer mineral se deposita el segundo. A temperaturas elevadas se produce el fenómeno contrario. A temperaturas del orden de 10 °C, en un sistema CO_2-H_2O-$CaCO_3$-$CaMg(CO_3)_2$ la disolución incongruente de la dolomita origina una dolomita cuarcífera de fórmula: Ca_{1+x} Mg_{1+x} $(CO_3)_2$ que es más soluble que la dolomita ideal $CaMg(CO_3)_2$. Por el contrario, a temperatura superior ocurre la disolución incongruente de la calcita, aunque en este caso el proceso de precipitación es muy lento (Wigley, 1973 a).

Como resultado del proceso de disolución incongruente, en las regiones dolomíticas de los países fríos, las aguas naturales poseen una relación iónica Ca^{2+}/ Mg^{2+}del orden de 0,59, mientras que en los países tropicales esta es del orden de 1,1 (Langmuir, 1971). Estos valores están bastante cercanos a los calculados teóricamente para la disolución incongruente a temperaturas entre 10 y 25 °C. Los experimentos llevados a cabo a 25 y 30 °C concuerdan también con estos resultados (Garrels, Thompson y Siever, 1960; Muxart, 1981).

La acumulación de formaciones de travertina fue estudiada por Nicod (1986 a) sobre la base de los factores químico-físicos a nivel local, al nivel de geosistema o hidrosistema kárstico y en relación a la variación de las condiciones durante el Holoceno como resultado de la actividad antrópica.

En las regiones donde se alternan secuencias de calizas y dolomías, las aguas en su curso pueden alcanzar el equilibrio respecto al mineral constitutivo más abundante en estas rocas en un tramo dado (calcita o dolomita). Si por ejemplo es más abundante la calcita, el agua que se mueve por esta región, al llegara la zona de las dolomías podrá disolver dolomita, porque no está saturada con respecto a ese mineral. Como resultado del efecto de los iones comunes Ca^{2+} y CO_3^{2-} procedentes de la dolomita, el agua tenderá a sobresaturarse respecto a la calcita. Si en esas condiciones se produce la precipitación de este mineral, el agua adquirirá una mayor insaturación respecto a la dolomita y es capaz de disolver más cantidad de ésta. Este proceso de disolución incongruente de la dolomita puede originar abundantes depósitos de calcita. Se ha encontrado en el karst Dinárico, abundantes depósitos de tufa calcárea en la confluencia de dos ríos que drenan de una cuenca desarrollada en dolomías del Triásico, cuyas aguas portaban una elevada dureza de Mg^{2+} (Gams, 1967).

Además de los factores químico-físicos, existen otros que influyen en el proceso de deposición de minerales carbonatados. Muchos organismos vivos por ejemplo, utilizan en su metabolismo elementos de los sistemas CO_2-H_2O-$CaCO_3$ y CO_2-H_2O-$CaMg(CO_3)_2$, produciendo la precipitación de sales de calcio y magnesio. Entre

estos microorganismos, desempeñan un papel importante algunas pseudomonas, bacilos, algas azules y verdes, hongos e incluso, algunos moluscos. Sobre la base de estudios experimentales de biocristalogénesis, se observó con la ayuda de un microscopio la formación de agujas y rombohedros de calcita por la acción de microorganismos, además se encontró que en este proceso influyen condiciones ambientales similares a las que afectan las variaciones morfológicas de los depósitos, tales como grado de humedad, luminosidad y gravedad específica (Adolphe, 1981).

Muxart (1981) ha señalado que la precipitación de origen biológico depende de una serie de factores climáticos y pedoclimáticos. La presencia de clorofila en los vegetales está ligada a la fotosíntesis y la misma depende de la actividad, así como de la duración diurna de los rayos solares. Esta actividad es función a su vez de los elementos nutritivos disponibles, de la temperatura y la humedad del lugar, para esto es necesario un flujo hídrico suficiente para asegurar la supervivencia de los microorganismos. Esta investigadora destaca el papel de estos organismos en la destrucción de compuestos hidrosolubles que participan en la disolución de $CaCO_3$ del suelo y su influencia en la generación de depósitos carbonatados.

Estudios realizados, utilizando microscopio electrónico, demuestran que en las rocas ricas en mineral dolomita, el intemperismo químico y el ataque biológico son más activos sobre $CaCO_3$ que sobre $CaMg(CO_3)_2$ (Muxart y Girot, 1977).

Deposición de la calcita en manantiales y cursos superficiales

En muchas ocasiones las aguas kársticas adquieren un elevado contenido de CO_2 en la zona del suelo y al infiltrarse a través de canales y fisuras, pueden encontrar estratos impermeables y condiciones tectónicas favorables que les permitan salir al exterior conservando aún una pCO_2 elevada, muy superior a la del aire atmosférico. En esas condiciones al salir a la superficie liberan parte del CO_2 disuelto hasta alcanzar la pCO_2 en equilibrio a las nuevas condiciones de presión y temperatura, precipitando travertina en forma de calcita o aragonito en los bordes del manantial y especialmente en los rápidos y cascadas.

En otros casos, las aguas kársticas en su infiltración vertical hacia la zona freática, son capaces de alcanzar grandes profundidades y luego, al encontrar una falla o zona de contacto tectónico favorable, ascender hasta el exterior. En muchos casos incrementan su contenido de CO_2 y el de otros gases como el H_2S, por las reacciones con las piritas o en virtud del aporte de otras fuentes de tipo hidrotermal. También pueden elevar su temperatura a causa del calor geotérmico. Como consecuencia del cambio de la pCO_2 y la temperatura, estas aguas son capaces de depositar abundante cantidad de carbonato; por ejemplo, 2 t de travertina son depositadas diariamente en el manantial hidrotermal Meskountine, en Argelia (Urbain, 1953).

En un evento celebrado recientemente sobre las travertinas y la evolución del paisaje holocénico del Mediterráneo, se presentaron muchos trabajos relacionados con el origen, distribución y morfología de grandes depósitos de calcita que han tenido lugar durante el Holoceno. Adolphe (1986) relacionó el origen de los depósitos de tufa y

travertina con la presencia de algas, bacteria y hongos en esos depósitos. Nicod (1986 b), atribuyó la formación de depósitos de travertina del valle de Argens a factores antrópicos y naturales, estos últimos caracterizados por la acción antagónica del proceso de creación por las algas, por un lado, y por la acción hidromecánica por el otro.

La presencia de conchas y caracoles, así como de otros organismos en los sedimentos ha permitido su datación y disposición geocronoestratigráfica por métodos palentológicos (Geovine, 1986) o por datación con C^{14} (Reffay et al, 1986). Esto ha permitido conocer en qué parte del Holoceno ocurrieron las máximas deposiciones. En general, estos estudios han puesto de manifiesto que durante el Holoceno, específicamente entre el Boreal y el Atlántico (9 000-5 000 a.n.e.), en Europa primó un clima seco y caliente, en esas condiciones fue más favorable el proceso de deposición de los sedimentos carbonatados (Weisrock, 1986). En los períodos Histórico y Actual se ha producido una disminución de la intensidad de este proceso, a causa de cambios climáticos y a la actividad humana que ha modificado el medio ambiente.

En la cuenca del río Cuyaguateje, en Cuba, se estudió el contenido relativo de cuarzo y caolinita de los depósitos originados durante el Cuaternario en terrazas fluviales, así como los de origen epigeo que abundan en las cuevas (Fagundo, Valdés y Pajón, 1984). También se encontró que existía una buena correlación entre los sedimentos que aparecen a los distintos niveles de terrazas y niveles de cavernamiento, lo cual fue atribuido a los cambios en el nivel de base ocurridos durante este período, como consecuencia de las fluctuaciones del nivel del mar, por los alternativos procesos de ablación y congelación ocurridos en el casquete polar.

Deposición de calcita y aragonito en cavidades subterráneas

Cuando las aguas que se infiltran a través de las grietas y fisuras de un macizo kástico interceptan una cavidad, liberan parte del CO_2 disuelto hasta alcanzar la pCO_2 de la atmósfera de la cueva. En muchos casos, las cuevas se encuentran aireadas y su atmósfera está en contacto con la del exterior, en esas condiciones, el agua deposita el exceso de calcita que posee con relación a la pCO_2 del recinto cavernario. El $CaCO_3$ depositado se reparte, quedando una porción en el extremo del conducto o estalactita y la otra cae al piso de la cavidad originado una estalagmita.

Además de estos tipos de espeleotemas, existen otros de las más diversas formas, cuyo origen depende de condiciones específicas de la cueva: temperatura, humedad, circulación del aire, composición litológica, cobertura pedológica y otros factores. El clima, por ejemplo, desempeña un papel determinante en el desarrollo de las denominadas anemolitas y algunos espeleotemas deformados (Choppy, 1981). En la literatura espeleológica y karstológica en general, abundan los trabajos relacionados con la clasificación y origen de los diferentes depósitos que abundan en las cuevas (Núñez Jiménez et al, 1984, Hill y Forti, 1986).

El proceso de transferencia de masa que se produce al depositarse $CaCO_3$ por el agua kárstica que se infiltra a través de una concreción tubular, se ha estudiado por Roques (1969a).

La composición química de las aguas de degoteo y de gours, muestreadas en las cavernas presentan más bajo contenido de CO_2, Ca^{2+} y HCO_3^- que las aguas de las emergencias que se encuentran en la misma región kárstica. El pH por el contrario es más elevado en las aguas de cueva que en las de manantiales o surgencias kársticas. Por lo general, las aguas en cuevas se encuentran saturadas o sobresaturadas con relación a la calcita y sólo se hacen agresivas en los períodos lluviosos, cuando los conductos por donde se infiltra el agua son lo suficiente grandes y capaces de responder con rapidez al efecto de las precipitaciones. En esas condiciones las aguas exteriores arrastran la materia orgánica y alcanzan la cavidad con suficiente contenido de CO_2 disuelto.

Aunque la calcita y el aragonito suelen ser los minerales más abundantes en las cuevas, otros en menos proporción se han encontrado tanto en depósitos hipogeos como epigeos (Hill y Forti, 1986; Shopov, 1988). En Cuba además de calcita y aragonito (Valdés y Fagundo, 1975), se ha reportado la presencia de minerales menos comunes (Pajón, Fagundo y Valdés, 1985).

Proceso de karstificación en yeso

A pesar de que las rocas evaporíticas están ampliamente distribuidas en la superficie de la Tierra, muchas de éstas se encuentran en profundidad debido a que en el proceso de meteorización, la rápida disolución destruye los afloramientos superficiales. Las formas kársticas superficiales en este medio son más frecuentes en las regiones áridas (Ford y Williams, 1989).

Morfológicamente las regiones kársticas yesíferas presentan paisajes similares a los desarrollados en rocas carbonatadas. Las cuevas en yeso son algo diferentes a las cuevas en calizas. La química, sin embargo, es mucho más simple, no hay dependencia del pH y de la presión de CO_2. El mecanismo de disolución es también diferente, la velocidad de disolución del yeso depende fuertemente de la agitación.

Los trabajos relacionados con la geomorfología, la hidrología y la hidroquímica de los karst en yeso son más escasos que los realizados con relación a terrenos carbonatados, incluso en España, que junto a la antigua URSS, EEUU e Italia, constituye uno de los países del mundo donde la extensión y desarrollo del karst yesífero es más importante (Calaforra y Pulido-Bosch, 1989).

Como se indicó en el Capítulo 3, la disolución de los minerales evaporíticos ricos en SO_4^{2-}, yeso y anhídrita, tiene lugar mediante un proceso de disolución física donde sólo intervienen las moléculas del mineral y de H_2O. De acuerdo a las leyes termodinámicas, es posible la disolución de 2,41 g/L de $CaSO_4$ a 25 °C, siendo mayor la solubilidad a temperaturas más altas. A 58 °C y 1 atm., el yeso pierde su agua de cristalización y se transforma en anhidrita.

En muchas regiones kársticas desarrolladas en yeso, las aguas adquieren una concentración superior a 2,0 g/L, mientras que en los terrenos kársticos carbonatados, por lo general, concentraciones de $CaCO_3$ mayores de 0,35 g/L se deben a la influencia de sulfatos o cloruros (Ford y Williams, 1989). Las aguas naturales presentan, por lo general, un contenido de SO_4^{2-} que depende del tipo de mineral presente o de fuentes contaminantes. Perchokin (1986) reporta concentraciones de $CaSO_4$ en aguas kársticas de fractura en macizos de yeso-anhidrita que varían entre 0.06 g/L en las depresiones rellenas con depósitos kársticos, hasta 2,4 g/L en la cima de los macizos. Forti (1988) encontró contenidos de SO_4^{2-} entre 37 y 40 meq/L (2,58 - 2,7 g/L de $CaSO_4$) en las aguas de la fuente de Poino, en la provincia de Reggio Emilia, las cuales variaron su concentración de Cl^- de 51 a 64 meq/L (2,7 a 2,27 g/L) en el año hidrológico 1984, y según datos históricos, el contenido de NaCl de esta fuente ha sufrido una disminución desde 15 g/L en 1862 hasta 3,1 g/L en 1984.

En Cuba, donde el karst en yeso sólo ocupa una superficie ínfima del territorio, los estudios de tipo hidrológicos e hidroquímico son aún más escasos. Sólo aparece reportado un trabajo de este tipo, realizado en el marco de una expedición espeleológica italo-cubana al macizo yesífero de Punta Alegre en la provincia de Sancti Spíritus (Fagundo et al, 1994).

En ese sitio, la cobertura carbonatada ha sido erosionada y fragmentada, permitiendo el afloramiento de los yesos en la superficie. De ese modo la alimentación del acuífero es directa a partir de las precipitaciones, con descarga al mar a través de manantiales, algunos de los cuales afloran en el propio lecho marino. El nivel piezométrico se encuentra en contacto dinámico con las aguas marinas, las cuales invaden el acuífero yesífero a través de las grietas y conductos. Mediante un muestreo realizado en pozos y manantiales, fueron detectadas cuatro facies hidrogeoquímicas: SO_4^{2-}- Ca^{2+}; SO_4^{2-}> Cl^- - Ca^{2+}> Na^+; Cl^- > SO_4^{2-}- Na^+ > Ca^{2+} y Cl^- - Na^+.

La primera facies (sulfatadas cálcicas) es la más abundantes. Estas aguas se originan por infiltración directa de las precipitaciones a través del macizo de yeso desnudo. Se caracterizan por presentar bajos contenidos de Cl^- (0,06 y 0,10 g/L), $CaSO_4$ (2,20 y 2,02 g/L) y poca mineralización (2,55 g/L de sólidos solubles totales, SST). Debido a los fenómenos de intrusión marina en el acuífero en forma difusa o a través de conductos; así como mediante interacción con halitas subyacentes, las aguas en su trayectoria vertical se mezclan en diferentes proporciones con otras aguas que poseen un elevado contenido de NaCl disuelto. Como resultado del efecto de los iones Cl^- y Na^+ no comunes al equilibrio involucrado en la disolución del yeso (efecto de fuerza iónica), las aguas del acuífero saturadas en yeso pueden seguir incrementando su contenido de $CaSO_4$. En las aguas del tipo sulfatadas cálcicas, se alcanzó valores de Cl^-, $CaSO_4$ y SST de 0,49, 2,53 y 3,82 g/L, respectivamente.

Las aguas del tipo sulfato-cloruradas cálcico-sódicas presentan contenidos de Cl^- entre 0,58 y 0,87 g/ L; de $CaSO_4$,entre 2,40 y 2,25 g/L y SST del orden de 3,90 g/L.

Las aguas del tipo cloruro-sulfatadas sódico-cálcicas muestreadas presentaron un contenido de Cl^-, $CaSO_4$ y SST de 4,26; 4,66 y 12,11 g/L respectivamente.

Las aguas del tipo cloruradas sódicas mostraron niveles de Cl^- entre 9,05 y 13,15 g/L; de $CaSO_4$ entre 1,50 y 2,46 g/L, y de SST entre 16,87 y 24,81 g/L, respectivamente.

Mediante experimentos de laboratorio se ha demostrado que, mientras un agua destilada en condiciones de saturación a una temperatura dada, puede disolver 2,0 g/L de $CaSO_4^{2-}$ H_2O puro, la cantidad de yeso disuelto aumenta progresivamente hasta alcanzar 7,5 g/L con la adición de hasta 100 g/L de NaCl (Ford y Willams, 1989). Luego la solubilidad experimenta una disminución a medida que se sigue añadiendo NaCl, lo cual concuerda aproximadamente con los resultados obtenidos en el laboratorio al disolver hasta saturación un mineral puro del yacimiento de Punta Alegre con aguas con diferente concentración de NaCl disuelto (Fagundo et al, 1994).

Capitulo 8. Procesos de oxidación reducción

Reacciones de oxidación-reducción

Muchas reacciones químicas que tienen lugar en el medio acuático y en especial en el sistema de las aguas subterráneas, implican trasferencia de electrones entre constituyentes disueltos, gases o sólidos. Como resultados de estas transferencias se producen cambios en los estados de oxidación-reducción de los reaccionantes y los productos (Appelo y Postma, 1993).

Los elementos de valencia múltiples son susceptibles de intervenir en las reacciones de oxidación-reducción, mediante las cuales una molécula se reduce (oxidante) al tomar los electrones que le cede la otra (reductora), la cual se oxida. La reacción también es capaz de proceder en dirección contraria, de modo que este proceso se puede representar mediante la ecuación de equilibrio siguiente: Oxidante + ne = Reductor, donde ambas moléculas (oxidante-reductor) constituyen un par redox. El proceso ocurre con la intervención de ambos tipos de moléculas, una oxidante y otra reductora, para que se pueda producir el intercambio de electrones. La reacción es más representativa mediante la interacción de dos sistemas redox:

La fortaleza del par redox se mide por el potencial de oxidación-reducción o potencial redox, mediante la ecuación de Nerst:

$$E_h = E_h{}^o + \frac{RT}{nF}\ln\frac{(\text{Oxidante})}{(\text{Reductor})} \quad (8.1)$$

Donde, E_h es el potencial de oxidación-reducción o potencial redox; $E_h{}^o$ es una constante que depende de la naturaleza del oxidante y del reductor y se refiere a las condiciones estándares; F es la Constante de Faraday y n es el número de electrones intercambiados. Si se expresa el logaritmo en forma decimal, se obtiene:

$$E_h = E_h{}^o + 0{,}23\log\frac{(\text{Oxidante})}{(\text{Reductor})} \qquad (8.2)$$

El potencial de oxidación-reducción se mide en voltios o milivoltios, a través de milivoltímetros de campo es posible obtener este valor en las aguas naturales.

La proporción de iones presentes en solución en forma de uno u otro de los estados de oxidación-reducción se puede deducir a partir de la fórmula (8.2).

Aunque las soluciones acuosas no contienen electrones libres, también es conveniente expresar el proceso de oxidación-reducción mediante un par redox, como si estas reacciones se produjeran por separado. Además, se suele utilizar la magnitud pe para describir la actividad relativa de los electrones. Por definición:

$$pe = -\log(e) \quad (8.3)$$

El pe es una magnitud adimensional análoga a la expresión pH, utilizada para describir la actividad del protón o ion hidrógeno. El pe de una solución mide su tendencia oxidante o reductora. Esta magnitud está relacionada con el Eh por la expresión.

$$pE = \frac{F}{2.303RT} - Eh \quad (8.4)$$

A 25 ^oC, Eh = 0.059 pe (8.4a).

Diagramas Eh – pH

Estos diagramas constituyen una herramienta útil que permiten mostrar las relaciones de equilibrio entre fases sólidas y líquidas presentes en un determinado estado de oxidación – reducción sobre la base de los valores del Eh o pe y el pH de la muestra analizada.

En el sistema Fe – O –H_2O -S a 25 ^oC, a valores de pe altos (positivos) las especies del azufre se encuentran en forma de SO_4^{2-} y las del hierro en forma de Fe_2O_3 (que por ser insoluble en el agua es arrastrado por ésta en los sedimentos que arrastra), mientras que a valores más bajos de pe (inferiores a – 0. 2 V) las especies de azufre más comunes son H_2S (pH menor de 7) y HS^- (pH mayor de 7) y las del hierro se encuentran en forma de FeS_2 en todo el intervalo de pH.

Para calcular las ecuaciones que definen el sistema de equilibrios Fe – O –H_2O –S a 25 ^oC, es necesario considerar, para cada ecuación de equilibrio de tipo:

a A + b B = c C + d D (8.5)

involucrada en el sistema, las expresiones del potencial químico y de las energías libres de Gibbs.

La energía libre de Gibbs por mol de reacción, ΔGr es la diferencia entre las energías libres de Gibbs de los productos y de los reaccionantes:

$$\Delta G_r = \Delta G_r \text{ Productos} - \Delta G_r \text{ Reaccionantes} \quad (8.5)$$

la cual, en el equilibrio es equivalente a:

$$\Delta Gr = \Delta Gr^o + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (8.6)$$

A continuación se calculan los límites de los diferentes campos de estabilidad del sistema:

Antes de que se calculen los límites de los sistemas que involucran al azufre elemental (o cualquier sulfuro), se debe asignar un valor $\sum$ S. En este caso se usará $\sum$ S =10^{-2} como ejemplo. Por encima los límites SO_4^{2-} - H_2S o SO_4^{2-}-HS^-, todo el azufre disuelto debe encontrarse en forma de sulfato, de que se puede asumir que:

$$a_{SO_4^{2-}} \approx 10^{-2}$$

Por debajo de este límite y a pH menor de 7, $a_{H2S} \approx 1$ mientras que a pH>7, a $HS^- \approx 1$. Esto tiene lugar muy cerca de las fronteras entre estas fases, lo cual constituye una simplificación de poco uso.

Los límites en los diagramas Eh o pe vs pH, se calculan a partir de las siguientes ecuaciones:

Sistema: H_2S - SO_4^{2-}

$$SO_4^{2-} + 8\ e^- + 10\ H^+ = H_2S + 4\ H_2O \quad (8.7)$$

$$\log Keq = \log\left(\frac{a_{H2S}}{a_{SO4}}\right) + 8\ pe + 10\ pH \quad (8.8)$$

Considerando una relación de actividades igual a 1 y calculando Keq a partir de los valores de entalpía de formación correspondientes, se obtiene:

$$pe = 5.08 - \frac{5}{4}\ pH \quad (8.9)$$

Sistema: HS^- - SO_4^{2-}

$$SO_4^{2-} + 8\ e^- + 9\ H^+ = HS^- + 4\ H_2O \quad (8.10)$$

$$\log Keq = \log\left(\frac{a_{HS}}{a_{SO4}}\right) + 8\ pe + 9\ pH \quad (8.11)$$

Considerando una relación de actividades igual a 1 y calculando Keq a partir de los valores de entalpía de formación correspondientes, se obtiene:

$$pe = 4.2 - \frac{9}{8}\ pH \quad (8.12)$$

Sistema: H_2S - HS^-

$$H_2S = H^+ + HS^- \quad (8.13)$$

$$\log Keq = \log\left(\frac{a_{HS}}{a_{H2S}}\right) - pH \quad (8.14)$$

Considerando una relación de actividades igual a 1 y calculando Keq a partir de los valores de entalpía de formación correspondientes, se obtiene:

$$pH = 6.99 \quad (8.15)$$

Sistema: SO_4^{2-} - S

$$SO_4^{2-} + 6\ e^- + 8\ H^+ = S_{(S)} + 4\ H_2O \quad (8.16)$$

$$\log Keq = \log\left(\frac{a_{H2=}^{4}}{a_{SO4}a_e^6 a_H^8}\right) \quad (8.17)$$

$$\log Keq = 6\ pe + 8\ pH - \log(a_{SO\$}) \quad (8.18)$$

Considerando $a_{SO\$} = 10^{-2}$ y calculando Keq a partir de los valores de entalpía de formación correspondientes, se obtiene:

$$pe = 5.62 - \frac{4}{3}\ pH \quad (8.19)$$

En este límite, la actividad de las especies de azufre disuelto en equilibrio con el azufre sólido es 10^{-2}. Por debajo de este límite, las actividades en equilibrio de las especies de azufre son menores que 10^{-2}. Así en la medida que los valores de $\sum$ S

decrecen, el tamaño del campo de estabilidad del azufre sólido se hace más pequeño.

Sistema: S - H_2S

$$S_{(S)} + 2\ e^- + 2\ H^+ = H_2S \quad (8.20)$$

$$Keq = \left(\frac{a_{H2S}}{a_e^2 a_H^2}\right) \quad (8.21)$$

$$\log Keq = \log(a_{H2S}) + 2\ pe + 2\ pH \quad (8.22)$$

Considerando $a_{H2S} = 10^{-2}$ y calculando Keq a partir de los valores de entalpía de formación correspondientes, se obtiene:

$$pe = 3.44 - pH \quad (8.23)$$

Donde los límites convergen con el límite SO_4^{2-}- H_2S, se requieren cálculos más precisos debido a que ambas especies, H_2S y SO_4^{2-}.

El límite SO_4^{2-} y S^0 es probablemente el más importante límite redox en la química de las aguas naturales. Para muchos metales de transición este representa, aproximadamente, la línea que divide cuando son estables los óxidos, carbonatos o iones solubles de cuando son estables los sulfuros insolubles (considerando la presencia de algún sulfuro). La reducción de sulfatos tiene también un mayor impacto en los sistemas biológicos,

El límite superior de la pirita está dado por el límite entre FeS_2 o Fe^{2+} o Fe_2O_3. Los sulfuros de hierro se encuentran presentes en concentraciones extremadamente pequeñas de especies de sulfuros disueltas, de modo que podemos anticipar que el límite superior de estabilidad de piritas puede encontrarse por encima del límite de sulfato-sulfuro, lo cual es correcto $SO_4^{2-} = \sum S$ a un límite de pirita.

Sistema: Fe^{2+} - FeS_2

$$2\ SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 16\ H^+ + 14\ e^- = FeS_2 + 8\ H_2O \quad (8.24)$$

$$Keq = \left(\frac{a_{H2O}^8}{a_{SO4}^2 a_{Fe2+} a_e^{14} a_H^{16}}\right) \quad (8.25)$$

$$\log Keq = 14\ pe + 16\ pH - 2\log(a_{SO4}) - \log(a_{Fe2+}) \quad (8.26)$$

Considerando $a_{SO4} = 10^{-2}$ y $a_{Fe2+} = 10^{-6}$, y calculando Keq a partir de los valores de entalpía de formación correspondientes, se obtiene:

$$pe = 5.49 - \frac{8}{7}\ pH \quad (8.27)$$

Sistema: Fe_2O_3 - FeS_2

$$4\ SO_4^{2-} + Fe_2O_3 + 38\ H^+ + 30\ e^- = 2\ FeS_2 + 19\ H_2O \quad (8.28)$$

$$Keq = \left(\frac{a_{H2O}^{19}}{a_{SO4}^4 a_e^{30} a_H^{38}}\right) \quad (8.20)$$

$$\log Keq = 30\ pe + 38\ pH - 4 \log (a_{SO4}) \quad (8.30)$$

Considerando $a_{SO4} = 10^{-2}$ y calculando Keq a partir de los valores de entalpía de formación correspondientes, se obtiene:

$$pe = 6.27 - \frac{38}{30}\ pH \quad (8.31)$$

El azufre en la pirita se encuentra en un estado de oxidación formal superior que en H_2S o el equivalente FeS. Así a bajos valores de pe, la pirita se hace inestable con respecto al Fe^{2+} a bajos pH.

$$FeS + 4H^+ + 2e^- = Fe^{2+} + 2H_2S \quad (8.32)$$

e inestable con respecto a FeS a altos pH

$$FeS_2 + H^+ + 2e^- = FeS + HS^- \quad (8.33)$$

Los límites representan las reacciones anteriores, ploteadas por debajo de pH y por encima de pH 11 respectivamente, en el diagrama de estabilidad a valores de $\sum S = 10^{-2}$ (Drever, 1988). Los límites más bajos en la curva de estabilidad, correspondiente a la formación de pirita no parecen importantes, pero a medida que $\sum S$ decrece, el campo de estabilidad de la pirita se contrae y este límite ocurre en una región de pe-pH más típica de las aguas naturales.

En la tabla 8.1 se resumen las expresiones calculadas, para diferentes temperaturas:

Tabla 8.1. Equilibrios y Expresiones del diagrama Eh-pH para diferentes temperaturas.

No	Sistemas de fases y Ecuación de equilibrio	Expresión termodinámica	Expresión Eh-pH
1	Sistema: H_2S - SO_4^{2-} SO_4^{2-}+8e$^-$ +10H$^+$=H_2S+4H_20	$\log K_{eq} = \log \frac{a_{H2S}}{a_{SO4}} + 8pe + 10pH$	PH < 7 Eh=0.29977-0.07375pH (25 ^oC) (1) Eh=0.29988-0.0750pH (30 ^oC) (2) Eh=0.29997-0.0775pH (40 ^oC) (3)
2	Sistema: HS^- - SO_4^{2-} SO_4^{2-}+8e$^-$+9H$^+$=HS^- +4H_20	$\log K_{eq} = \log \frac{a_{HSS}}{a_{SO4}} + 8pe + 9pH$	PH > 7 Eh=0.2483-0.0664pH (25 ^oC) (4) Eh=0.2483-0.0675pH (30 ^oC) (5) Eh=0.2484-0.06975pH (40 ^oC) (6)
3	Sistema: H_2S- HS^- H_2S= H^+ +HS^-	$\log K_{eq} = \log \frac{a_{HS}}{a_{H2S}} - pH$	pH=7.0 (7) pH=6.9 (8) pH=6.7 (9)
4	Sistema: Fe^2 - FS_2 4Fe_2O_3+4 SO_4^{2-} +38H$^+$+30e$^-$ =2FS_2+11H_2O	$\log K_{eq} = -4\log a_{SO4} + 30pe + 38pH$	a $_{SO4}$ = 10^{-2}, a $_{Fe}$ =10^{-6} Eh=0.3242-0.06743pH (25 ^oC) (10) Eh=0.3297-0.06857pH (30 ^oC) (11) Eh=0.3407-0.07086pH (40 ^oC) (12) a $_{SO4}$ = $10^{-1.4}$; a $_{Fe}$ =$10^{-4.75}$ Eh=0.3331-0.07086pH (40 ^oC) (13)
5	Sistema: Fe_2O_3 - FS_2 2 SO_4^{2-}+Fe^{2+}+16H$^+$+14e$^-$ =FS_2+8H_20	$\log K_{eq} = -2\log a_{SO4} - \log a_{F2+} + 14pe + 16pH$	a $_{SO4}$ = 10^{-2} Eh=0.3699-0.0747pH (25 ^oC) (14) Eh=0.3676-0.076pH (30 ^oC) (15) Eh=0.3693-0.0785pH (40 ^oC) (16) a $_{SO4}$ = $10^{-1.4}$; a $_{Fe}$ =$10^{-4.75}$ Eh=0.3743-0.0785pH (40 ^oC) (17)

Consideraciones:

$\frac{a_{H2S}}{s_{SO4}} = \frac{a_{HS}}{s_{SO4}} = \frac{a_{HS}}{s_{H2S}} = 1$; $\sum S = (a_{SO4} + a_{SHSO4} + a_{SO4} + a_{H2S} + a_{HS} + a_{S}) = 10^{-6}$

Determinación del estado de redox y las especies más estables del sistema Fe – O –H_2O -S (a 25 ^oC) a partir de mediciones de Eh y pH

El potencial de oxidación - reducción en un determinado medio (río, lago, manantial, pozo, etc.) y momento determinado, así como las especies más estables en esas condiciones es de interés para el hidrogeólogo, y puede determinarse mediante mediciones "in situ" de pH y potencial redox, con la ayuda de un diagrama de estabilidad del tipo Eh vs pH. Para los médicos que indican las curas con aguas mineromedicinales, es importante conocer si en el agua de la fuente empleada predominan las especies H_2S o HS^-, pues la primera es un gas y por tanto, su mejor aplicación es por la vía inhalataria, mientras la segunda es un electrolito y su aplicación es más efectiva por la vía tópica.

En la figura 8.1 se muestra la posición que ocupa en este tipo de diagrama un grupo de aguas minerales sulfuradas muestreadas en diferentes sitios del país, así como las especies más estables para esas condiciones.

A partir de la información que brinda en el diagrama, se puede inferir las siguientes consideraciones:

1. Las aguas superficiales y subterráneas someras (arroyos y manantiales no sulfurosos de Las Terrazas, Mil Cumbres, Rancho Lucas, Cayajabos y Cajalbana aparecen en la zona de estabilidad de los compuestos más oxidados (SO_4^{2-}), al igual que una gran parte de los manantiales de San José de los Lagos, Ciego Montero y algunos de Elguea (Belleza y Piscina). Estas aguas no poseen H_2S.

2. En la zona de estabilidad del FeS_2 se ubican parte de las muestras de San José de los Lagos con contenidos de H_2S relativamente bajos.

3. En la zona de estabilidad del HS^- (pH > 7), se distribuyen las aguas minerales de Las Terrazas (algunas en el límite con la zona de estabilidad del FeS_2 o dentro de la misma), Soroa, Mil Cumbres sulfuroso y El Sitio.

4. En la zona de estabilidad del H_2S (pH < 7), se localizan las aguas minerales de San Diego de los Baños, Los Bermejales y el resto de las aguas de Elguea.

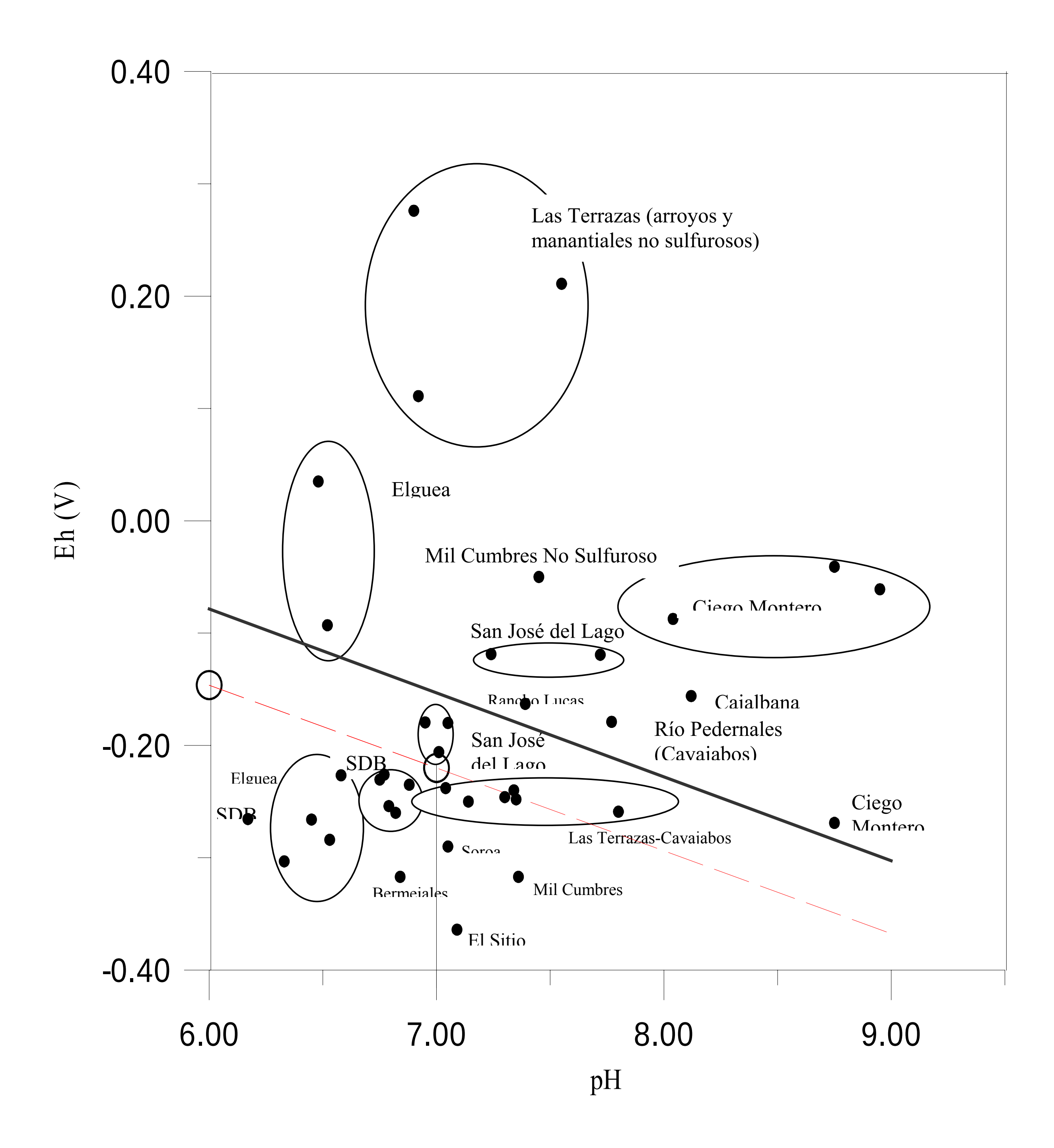


Figura 8.1. Relación entre el potencial redox y el pH.

Capitulo 9. Intemperismo de los silicatos e intercambio iónico

Solubilidad de la sílice

Las relaciones de estabilidad entre los minerales silícicos son de gran utilidad para interpretar el comportamiento de las aguas naturales que interactúan con los sedimentos constituidos por estos minerales. Entre los problemas de interés para la hidrogeología en estos casos se encuentran, por ejemplo, discernir si un determinado flujo en un momento dado de su recorrido subterráneo se encuentra subsarurado, saturado o sobresaturado con respecto a los minerales silícios constitutivos del acuífero (Drever, 1988; Appelo y Postma, 1993). Otro problema pudiera ser determinar cuál de los posibles minerales involucrados en el correspondiente equilibrio químico de un proceso dado de interperismo de silicatos, es más estable.

El caso más simple de disolución de minerales silícicos, lo constituye la disolución del cuarzo. A un pH por debajo de 9, esta puede representarse por la ecuación:

$$SiO_{2\ (cuarzo)} + 2\ H_2O = H_4SiO_{4\ (ac)} \quad (9.1)$$

Aplicando la Ley de Acción de Masas, considerando $a_{H2O} = 1$, se obtiene:

$$Keq = a_{H4SiO4} \quad (9.2)$$

Para 25 ^oC, se obtiene:

$$a_{H4SiO4} = 1 \times 10^{-4} \quad (9.3),$$

Que representa el valor de la actividad de sílice que se encuentra en equilibrio con el mineral cuarzo. Por debajo de este valor la solución acuosa (flujo de agua subterránea) se encuentra subsaturada, mientras que a valores superiores de esa magnitud la solución estará sobresaturada. A valores de pH más altos, los cálculos son más complejos debido a que H_4SiO_4 es un ácido que se disocia en $H_3SiO_4^-$ y $H_2SiO_4^{2-}$.

Cálculo de las ecuaciones termodinámicas de los diagramas de estabilidad de minerales silícicos

Para el cálculo de las ecuaciones que establecen los límites de las fases en los diagramas de estabilidad, se parte de los correspondientes equilibrios químicos y se aplicaron las expresiones termodiámicas de Gibbs.

En una reacción general de equilibrio químico del tipo:

$$a\ A + b\ B\ ... = c\ C + d\ D\ ... \quad (9.4)$$

El estado de equilibrio, desde el punto de vista termodinámico, es un estado de máxima estabilidad, hacia el cual un sistema químico-físico cerrado se dirige mediante procesos irreversibles. Los cambios de energía libre estándar de una reacción

pueden ser explicados como la suma de las energías libres de formación de los productos en sus estados estándares, menos las energías de formación de los reaccionantes también en estos estados.

$$\Delta G_r° = \sum \Delta G_r °_{Productos} - \sum \Delta G_r°_{Reaccionantes} \quad (9.5)$$

Donde, $\Delta G_r°$ es la energía libre de Gibbs estándar.

Para una reacción general (9.4), los cambios de energía libre de la reacción están relacionados con los cambios en la energía libre estándar y las actividades de cada uno de los reaccionantes, así como de los productos sometidos a las mismas condiciones de temperatura y presión, mediante la expresión:

$$\Delta Gr = \Delta Gr^o + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (9.6)$$

Donde, R es la constante de los gases ideales; T la temperatura en °K; ΔGr la energía de reacción y $\Delta Gr°$, es la energía estándar de reacción.

En condición de equilibrio:

$$\Delta Gr° = - RT \ln K \quad (9.7), \text{ o } \Delta Gr° = - 2.303RT \log K \quad (9.7a)$$

Sustituyendo en (9.7a), T = 298.25 (para 25 °C) y el valor de R:

$$\Delta Gr° = - 5.7098 \log K \quad (9.8)$$

Tomando en consideración las ecuaciones (9.6) y (9.8), así como la ecuación de Vant Hoff, que relaciona la constante de equilibrio con la temperatura, se obtienen las ecuaciones que se muestran en las tablas 9.1 y 9.2 con las cuales fueron construidos los diagramas multifaséticos de los sistemas de equilibrio de los silicatos (sistema MgO-Al_2O_3-Si_2O_3-H_2O para los silicatos de magnesio, y sistema Na_2O-Al_2O_3-$Si_2 O_3$-H_2O para las plagioclasas).

Solubilidad de los silicatos de magnesio

En el proceso de intemperismo de los silicatos de magnesio, los minerales son disueltos de manera congruente, en forma similar a la sílice, esto es, sin que se forme un mineral secundario En el caso de la serpentinita por ejemplo, la ecuación de equilibrio químico es:

$$\underset{\text{Serpentina}}{Mg_3 Si_2O_5 (OH)_4} + 6H^+ = 3 Mg^{2+} + 2H_4SiO_4 + H_2O \quad (9.9)$$

Aplicando la Ley de Acción de Masas, se obtiene:

$$K_{serp} = \frac{a^3{}_{Mg^{2+}} a^2{}_{H_4SiO_4}}{a^6{}_{H+}} \quad (9.10)$$

Aplicando logaritmos y tomando T = 25 °C, se obtiene:

$$\log \frac{(a_{Mg^{2+}})}{(a^2_{H^+})} = 10.7319 - 0.067 \log a_{H4sio4} \quad (9.11)$$

Esta ecuación corresponde a una línea recta y puede representarse mediante un diagrama donde la coordenada dependiente es $\log \frac{(a_{Mg^{2+}})}{(a^2_{H^+})}$, y la coordenada independiente es log a_{H4sio4}.

En forma similar, se hacen los cálculos para los restantes minerales asociados a los procesos más comunes de intemperismo de los silicatos de magnesio, obteniéndose las expresiones que se muestran en la tabla 9.1, mediante las cuales se pueden construir el diagrama de estabilidad correspondiente.

Tabla 9.1. Equilibrios y expresiones del diagrama de estabilidad del sistema: MgO – $Al_2 O_3$ – $Si_2 O_3$ - H_2O A 25 ºC.

N_0	Sistemas	Constante de equilibrio	Expresión del diagrama
1	Cuarzo SiO_2 (cuarzo) + $2H_2O$ = $H_4 Si O_4$	$K_{sio2-cuarzo}$ = a_{H4sio4}	log a_{H4sio4} = -4
2	Si O_2- amorfo SiO_2 (amorfo) + $2H_2O$ = $H_4 Si O_4$	$K_{sio2-amorfo}$ = a_{H4sio4}	log a_{H4sio4} = - 2.7
3	Brucita-Mg^{2+} Mg $(OH)_2$ + 2 H^+ = Mg^{2+} + H_2O Brucita	$K_{Brucita} = \frac{a_{Mg^{2+}}}{a^2_{h^+}}$	$\log \frac{(a_{Mg^{2+}})}{(a^2_{H^+})}$ = 16.96
4	Serpentina $Mg_3 Si_2O_5 (OH)_4 + 6H^+ = 3 Mg^{2+} + 2H_4SiO_4 + H_2O$ Serpentina	$K_{serp} = \frac{a^3_{Mg^{2+}} a^2_{H_4SiO_4}}{a^6_{H+}}$	$\log \frac{(a_{Mg^{2+}})}{(a^2_{H^+})}$ =10.7319 – 0.067 log a_{H4sio4}

En la figura 9.1 se muestra la ubicación de las muestras tomadas en la Sierra del Rosario durante un estudio hidrogeoquímico realizado con el objetivo de caracterizar diferentes tipos de flujos.

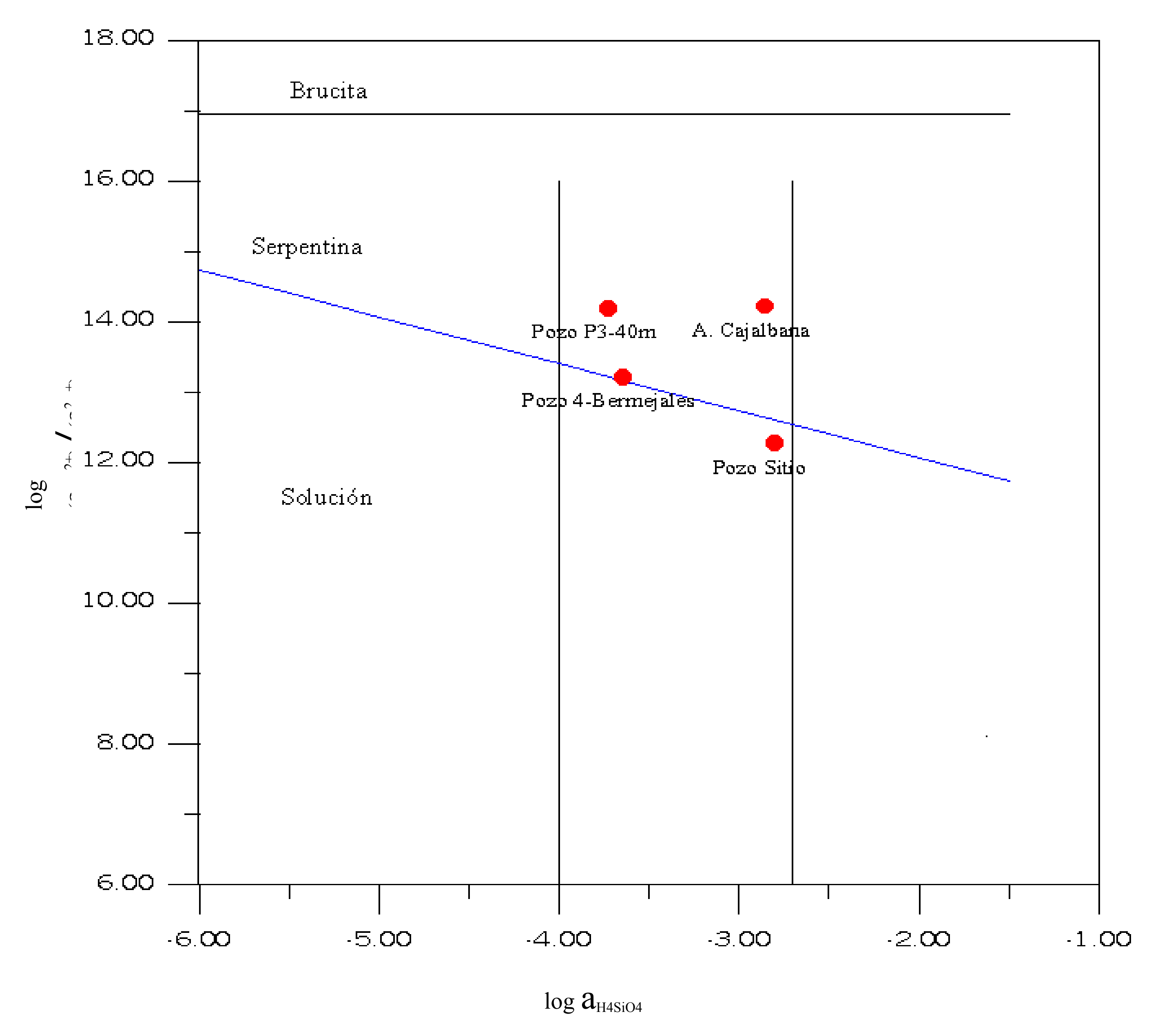


Figura 9.1. Relación (log (a_{Mg}^{2+})/($a^2_{H^+}$) Vs log a_{H4SiO4}) correspondiente al sistema multifasético Na_2O - Al_2O_3 - Si_2O_3 - H_2O a 25 ºC, donde aparece la ubicación de diferentes manantiales y pozos correspondientes a acuíferos no carbonatados de la Sierra del Rosario.

Solubilidad de los silicatos de sodio y potasio

La disolución de los silicatos de sodio y potasio que tiene lugar durante los procesos de intemperismo, a diferencia de la disolución de la sílice y los silicatos de magnesio, ocurre de manera incongruente, esto es, formando un mineral arcilloso secundario, tal como caolinita o montmorillonita. Para el caso del mineral albita, el cual es uno de los componentes principales de las plagioclasas, este proceso ocurre de la manera siguiente:

$$2\ Na\ AlSi_3O_8 + 2\ H^+ + 9\ H_2O = Al\ _2Si_2O_5\,(OH)_4 + 2\ Na^+ + 4\ H_4SiO_4 \quad (9.12)$$

Albita Caolinita

Aplicando la Ley de Acción de Masas, se obtiene:

$$K_{Alb\text{-}Caol} = \frac{a^2{}_{na}\, a^4{}_{h4SiO4}}{a_{h+}} \quad (9.13)$$

Aplicando logaritmos y tomando T = 25 ^oC, se obtiene:

$$\log\left(\frac{a_{na^+}}{a_{H^+}}\right) = 2.2826 \quad (9.14)$$

Esta expresión corresponde a una línea recta paralela al eje de las y.

En la tabla 9.2 se muestra el resultado de los cálculos termodinámicos correspondientes a las ecuaciones que definen los límites de las fases del diagrama de estabilidad del sistema Na_2O-$Al_2\ O_3$- Si_2O_3-H_2O a 25 ºC.

Tabla 9.2. Equilibrios y expresiones del diagrama de estabilidad del sistema: Na_2O – $Al_2\ O_3$ – $Si_2\ O_3$ - H_2O a 25 ºC.

N_0	Sistemas	Constante de equilibrio	Expresión del diagrama
1	Cuarzo SiO_2 (cuarzo) + $2H_2O$ = $H_4\ Si\ O_4$	$K_{sio2\text{-}cuarzo} = a_{H4sio4}$	log a_{H4sio4} = -4
2	Si O_2- amorfo SiO_2 (amorfo) + $2H_2O$ = $H_4\ Si\ O_4$	$K_{sio2\text{-}amorfo} = a_{H4sio4}$	log a_{H4sio4} = - 2.7
3	Analcita – Albita Na $AlSi_2O_6$. H_2O + H_4SiO_4 = $NaAlSi_3O_8$ + 3 H_2O Analcita Albita	$K_{Anal\text{-}Alb} = \frac{1}{a_{H_4}SIo4}$	log a_{H4sio4} = -3.468
4	Albita-Caolinita 2 Na $AlSi_3O_8$ + 2 H^+ + 9 H_2O = Al $_2Si_2O_5$ $(OH)_4$ + 2 Na^+ + 4 H_4SiO_4 Albita Caolinita	$K_{Alb\text{-}Caol} = \frac{a^2{}_{na}\, a^4{}_{h4SiO4}}{a_{h+}}$	$\log\left(\frac{a_{na^+}}{a_{H^+}}\right)$=2.2826 – log $a_{H4\ SiO4}$
5	Analcita – Gibbsita $NaAlSi_2O_5$ + H_2O + H^+ + 4 H_2O = $Al(OH)_3$ + Na^+ + 2 H_4SiO_4 Analcita Gibbsita	$K_{Anal\text{-}Gibb}$ $= \frac{a_{na}{}^2 a_{h4SiO4}{}^4}{a_{H^+}}$	$\log\left(\frac{a_{na^+}}{a_{H^+}}\right)$=1.33-2 log $a_{H4\ SiO4}$
6	Albita-Pirofilita 2 Na $AlSi_3O_8$ + 2 H^+ + 4 H_2O = Al $_2Si_4O_{10}$ $(OH)_2$ + 2 Na^+ + 2 H_4SiO_4 Albita Pirofilita	$K_{Alb\text{-}Pirof} = a^2{}_{Na+}\ a^2{}_{H4SiO4}$	$\log\left(\frac{a_{na^+}}{a_{H^+}}\right)$=4.688 + log $a_{H4\ SiO4}$
7	Al $_2Si_4O_{10}$ $(OH)_2$+ 5 H_2O = Al $_2Si_2O_5$ $(OH)_4$ + H_4SiO_4 Pirofilita Caolinita	$K_{Pirof\text{-}Caol} = a_{H4SiO4}$	log a_{H4sio4} = - 2.405

Los diagramas de estabilidad multifásicos son de gran utilidad para determinar los procesos geoquímicos que tienen lugar durante el intemperismo de los silicatos, En la figura 9.2 se presenta el diagrama correspondiente al intemperismo de plagioclasas en la Sierra del Rosario.

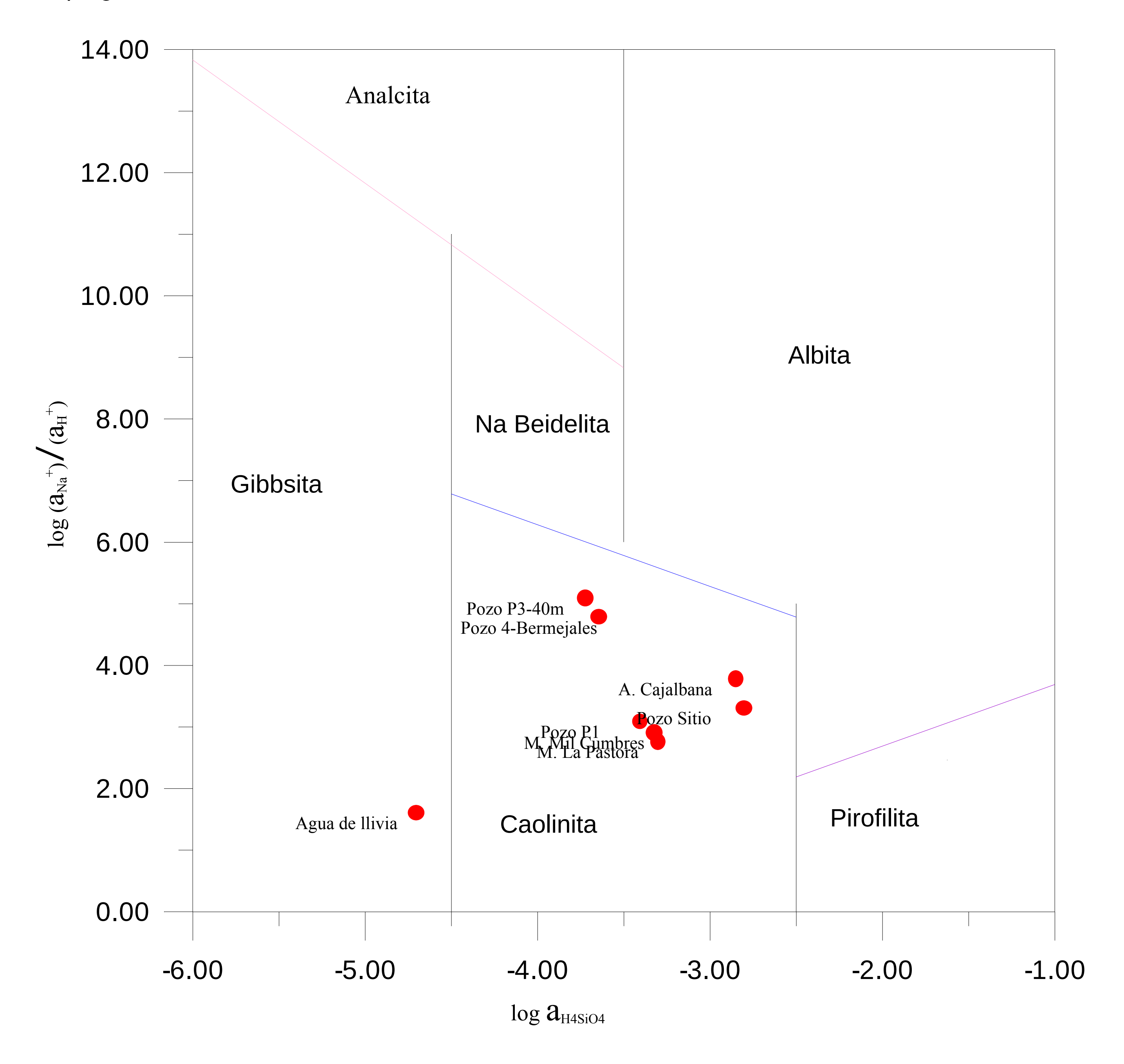


Figura 9.1. Relación (log $(a_{Mg}^{2+})/(a^{2}_{H}^{+})$ Vs log a_{H4SiO4}) correspondiente al sistema multifasético Na_2O - Al_2 O_3 - Si_2 O_3 - H_2O a 25 ºC, donde aparece la ubicación de diferentes manantiales y pozos correspondientes a acuíferos no carbonatados de la Sierra del Rosario.

En la figura 9.1 se observa que todas las muestras se encuentran insaturadas con respecto a la albita, lo cual es de esperar dado la poca solubilidad de este mineral a baja temperatura. Se observa además que todas las muestras quedan ubicadas en el campo de estabilidad de la caolinita, indicando la factibilidad de la disolución incongruente de albita. En forma similar se procede con respecto a otros minerales silícicos de calcio como anorthita o de potasio como microclino, dando también en este último caso caolinita como residuo del intemperismo.

Intercambio iónico y adsorción

Los materiales geológicos porosos están compuestos de un porcentaje apreciable de partículas de tamaño coloidal que tienen la capacidad de intercambiar iones adsorbidos en su superficie.

Como resultado del proceso de intemperismo de las rocas por los agentes exógenos se originan los suelos, constituidos por minerales de tipo arcilloso. Estos minerales se subdividen en cinco grupos: caolinita, montmorillonita, ilita, clorita y vermiculita; los cuales se caracterizan por presentar tamaños de partículas del orden de los coloides, originando procesos de intercambio iónico entre las arcillas de la zona del suelo y las aguas que discurren a través de las mismas.

En la superficie de estos minerales se originan cargas eléctricas. En su interacción con el agua los sitios cargados adquieren grupos OH^- que quedan adsorbidos en la superficie del mineral y otras capas de cationes, así como aniones que tienden a ser también adsorbidos en la zona adyacente a la capa hidroxilada, estableciéndose una carga neta que puede ser positiva o negativa, en dependencia de las condiciones ácido-básicas presentes en el medio (Parks, 1967). Si el pH es bajo, prevalece una carga superficial positiva, mientras que a pH elevados se desarrolla una carga superficial negativa, por tanto, los minerales arcillosos tenderán a adsorber cationes o aniones en dependencia del pH.

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) de un material geológico coloidal, se expresa por el número de miliequivalentes de cationes que pueden ser intercambiados en una muestra con una masa seca de 100 g. El ensayo para la determinación de la CIC consiste en saturar los sitios intercambiables por tratamiento con una solución concentrada de acetato de amónio; ajuste del pH a 7; eliminación del ion NH_4^+ adsorbido, lavando con una solución concentrada de NaCl (el Na^+ reemplaza al NH_4^+en los sitios intercambiables) y finalmente, se determina el contenido de Na^+ de la solución de lavado después de alcanzado el equilibrio.

El concepto de CIC puede ilustrarse en el mineral montmorillonita, en el cual 0,67 moles de Mg^{2+} sustituyen isomórficamente al Al^{3+}, esto puede expresarse como: CI $(Si_8)(Al_{3,33}\ Mg_{0,67})O_{20}\ (OH)_4$,

Donde: CI representa los cationes intercambiables. Se puede asumir que los CI están constituidos sólo por Na^+ y tomar el peso fórmula de la montmorillonita que es 734. Para balancear las cargas negativas causadas por la sustitución de Mg^{2+}, se

requiere en este caso de 0,67 moles de cationes de Na^+ por 734 g de arcilla. En términos de las unidades empleadas para expresar el valor de la CIC se obtiene:

$$CIC = \frac{0,67}{734} x10^3 x100 = 91,5 meq / 100g \quad (9.15)$$

Para aplicar la ley de acción de masas a un proceso de intercambio iónico en condiciones de equilibrio, se asume que el sistema de intercambio consta de dos fases discretas, la fase en solución y la fase intercambiable, constituyendo esta última todo o parte del medio poroso. El proceso de intercambio iónico se representa por:

$$aA + bB_{(ad)} = aA_{(ad)} + bB \quad (9.16)$$

Donde:

A y B: Iones intercambiables.

a y b: Moles de los reaccionantes.

$B_{(ad)}$ y $A_{(ad)}$: Iones adsorbidos.

Al aplicar la ley de acción de masas se obtiene:

$$K_{A-B} = \frac{(A_{(ad)})^a (B)^b}{(A)^a (B_{(ad)})^b} \quad (9.17)$$

En el caso del intercambio entre Na^+ y Ca^{2+}, el cual es muy importante en muchos sistemas de aguas naturales, la ecuación de intercambio es:

$$2\,Na^+ + Ca_{(ad)} = Ca^{2+} + 2\,Na_{(ad)} \quad (9.18)$$

y la de equilibrio químico correspondiente:

$$K_{Na-Ca} = \frac{(Ca^{2+})(Na_{(ad)})^2}{(Na^+)(Ca_{(ad)})} \quad (9.19)$$

La relación de las actividades iónicas en solución se puede expresarse en términos de molalidades y coeficientes de actividades:

$$\frac{[B]^b}{[A]^a} = \frac{\gamma B^b [B]^b}{\gamma A^a [A]^a} \quad (9.20)$$

Vanselow propuso que las actividades de los iones adsorbidos se consideraran iguales a las fracciones molales (Freeze y Cherry, 1980). En el caso de la ecuación 9.20, éstas serían:

$$N_A = \frac{[A]}{[A]+[B]} \qquad (9.21)$$

$$N_B = \frac{[B]}{[A]+[B]} \qquad (9.22)$$

Donde:

N_A y N_B : Fracción molar de los iones A y B respectivamente, los cuales se expresan en moles de ion adsorbidos.

La ecuación de equilibrio químico (9.17) se transforma entonces en:

$$\overline{k}_{(A-B)} = \frac{\gamma B^b [B]^b N_A{}^a{}_{(ad)}}{\gamma A^a [A]^a N_B{}^b{}_{(ad)}} \qquad (9.23)$$

Vanselow y otros investigadores (en: Fagundo, 1996) han encontrado, en forma experimental, que en muchos procesos de intercambio iónico con minerales arcillosos k(A-B) es constante, y se le ha denominado coeficiente de selectividad. Además, se ha extendido el uso del coeficiente de actividad de los iones adsorbidos, en forma análoga al coeficiente de actividad del soluto.

$$\gamma A_{(ad)} = \frac{(A_{(ad)})}{N_{A(ad)}} \qquad (9.24)$$

$$\gamma B_{(ad)} = \frac{(B_{(ad)})}{N_{B(ad)}} \qquad (9.25)$$

Al aplicar la ley de acción de masas en las ecuaciones 9.24 y 9.25; quedan relacionadas la constante k_{A-B} con el coeficiente de selectividad.

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 10. Mezcla de aguas

Corrosión por efecto de mezcla de agua

El término corrosión por efecto de mezcla de agua se ha utilizado ampliamente por geomorfólogos y karstólogos (Bögli,1971) para explicar algunos fenómenos de disolución en las rocas por aguas naturales, que desde el punto de vista de la teoría de los equilibrios de los carbonatos, se encuentran saturadas. Según este principio, un agua que ha alcanzado la saturación puede hacerse de nuevo agresiva si se mezcla con otra que se encuentra también saturada y posee un contenido de Ca^{2+} o pCO_2 distintos. Dos aguas kársticas procedentes de fuentes diferentes, se pueden encontrar saturadas en calcita, las cuales actuando por separado son incapaces de disolver más calcita. Sin embargo, al mezclarse se pueden hacer agresivas y, por tanto, el agua resultante es capaz de disolver una cantidad adicional del mineral carbonatado.

Este fenómeno en el karst, explicado en el párrafo anterior, fue descubierto por Bögli (1963; 1964; 1965) y explicado teóricamente por Ernst (1964). Según Bögli, desde el 1939 se había observado por Buneyew (en Laptiev, 1939), aunque no fue relacionado con la corrosión kárstica.
En una curva de equilibrio de CO_2 vs $CaCO_3$ (Figura 10.1), se puede observar el comportamiento de la corrosión kárstica por efecto de la mezcla de agua.

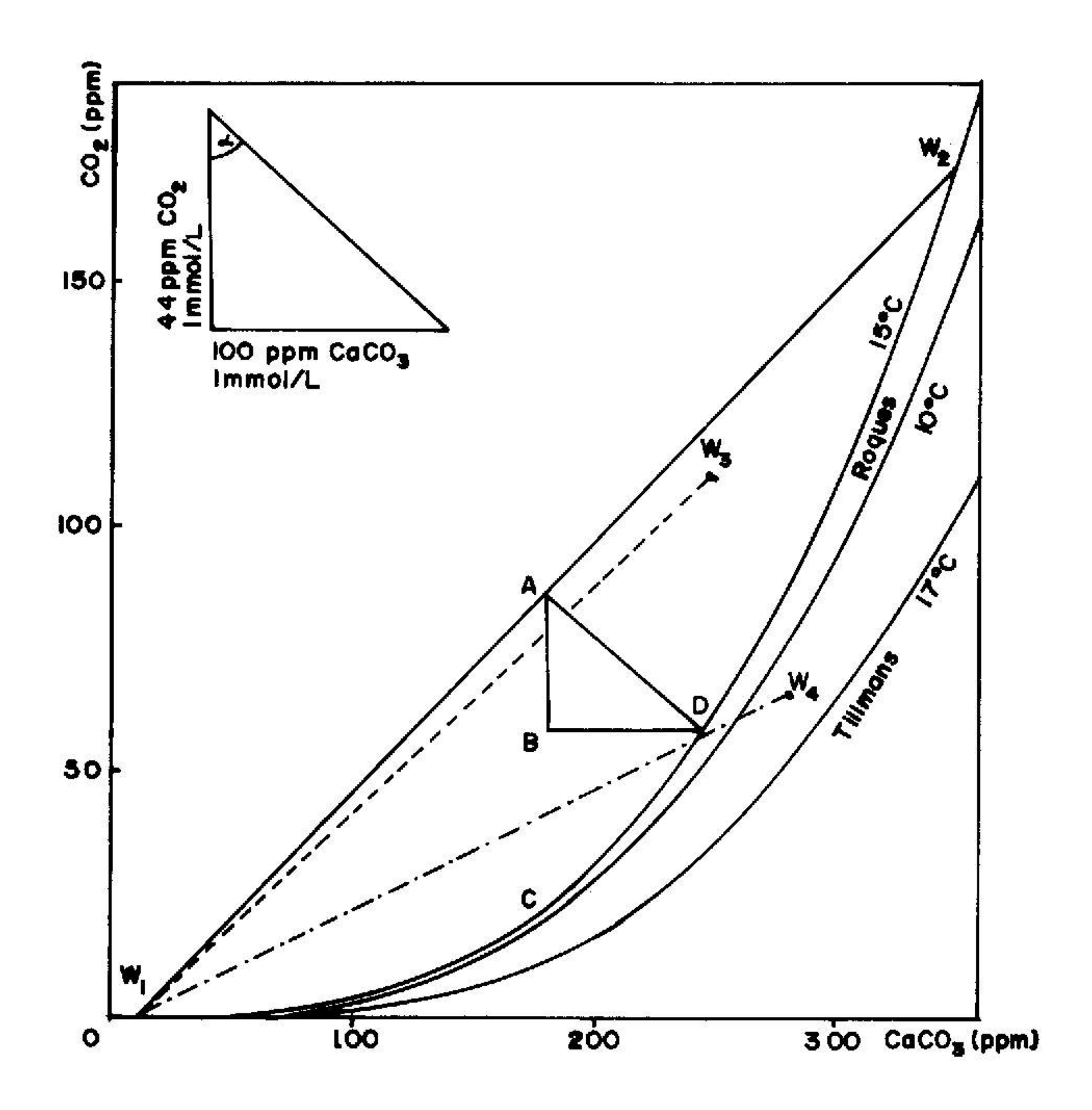


Figura 10.1. Curva de equilibrio de CO_2 en función de $CaCO_3$ que ilustra la corrosión por efecto de mezcla de agua (Bögli, 1964).

Si en la curva de Tillman-Trombe modificada por Roques (1962 a; 1964), (Figura 10.1) se toman dos aguas saturadas sobre la isoterma de 15 °C: W_1 con 10 ppm de $CaCO_3$ y 0,1 ppm de CO_2; W_2, con 350 ppm de $CaCO_3$ y 174 ppm de CO_2, y se mezclan en partes iguales, se obtendrá un agua A con un contenido de 180 ppm de $CaCO_3$ y 87 ppm de CO_2. Como para esta cantidad de calcita el agua sólo

requiere 27 ppm de CO_2 en condiciones de equilibrio (AC), la porción AB se requerirá para disolver el $CaCO_3$ adicional, mientras que BC será utilizada para incrementar el valor de CO_2 en equilibrio. De acuerdo con el sistema de ecuaciones de equilibrio de los carbonatos 1 mol de $CaCO_3$ requiere 1 mol de CO_2 para disolverse. Por tanto, si AB es a BD como 1:1 (44 ppm de CO_2 a 100 ppm de $CaCO_3$), BD será la cantidad de $CaCO_3$ disuelto adicionalmente, equivalente a 65 ppm.

El gráfico (Figura 10.1) también permite calcular la cantidad de calcita disuelta si se mezclan aguas con diferente estado de agresividad, por ejemplo, una saturada y otra insaturada (W_1 y W_3), una saturada y otra sobresaturada (W_1 y W_4), así como en distintas proporciones.

Traikill (1968) encontró que, aunque mediante la mezcla de aguas de elevado contenido de $CaCO_3$ no era posible la disolución de una cantidad adicional de calcita, se obtenía una menor sobresaturación. Picknet (1977 b) observó que cuando se mezclan aguas kársticas con diferente contenido de Mg^{2+} el agua resultante se hace más agresiva.

En el experimento de Muxart (1975) sobre la disolución de los carbonatos en presencia de otros iones, se obtuvo un agua agresiva por efecto de mezcla de agua, tal como se ilustra en la figura 10.2.

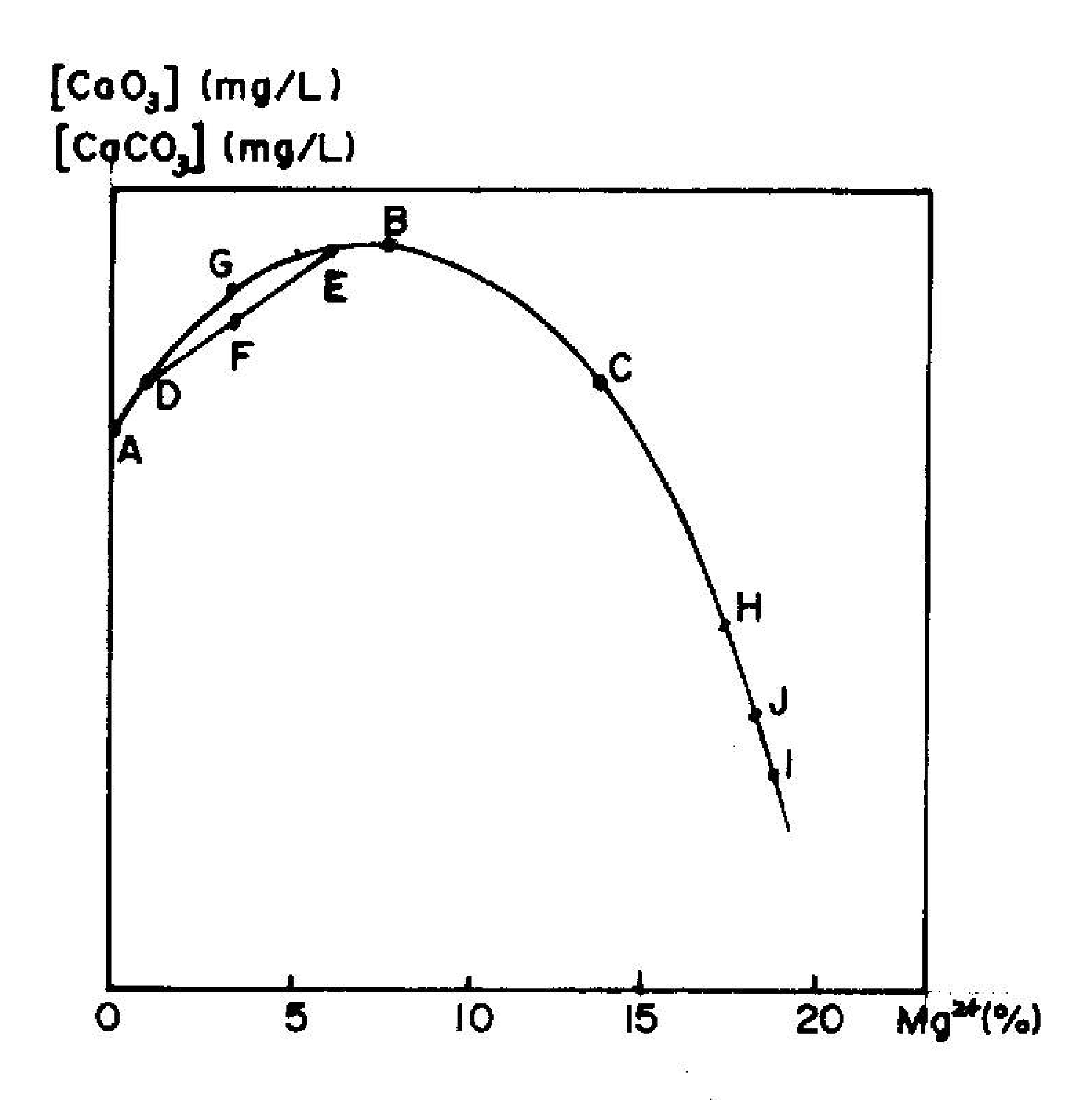


Figura 10.2 Experimento de Muxart (1975) donde se ilustra la variación de la calcita por efecto de mezcla con una solución que contiene Mg^{2+}.

Como se puede apreciar (Figura 10.2), la solubilidad del $CaCO_3$ crece con la adición de Mg^{2+} hasta alcanzar un valor máximo cuando la cantidad de iones es del orden de 7 %. Luego va disminuyendo a medida que sigue aumentando la cantidad de Mg^{2+}, alcanzando la solubilidad mínima, cuando la cantidad de éste llega a 30 %, que fue la máxima cantidad utilizada en el experimento (Muxart, 1975).

Un agua en equilibrio con la calcita pura A (Figura 10.2), la cual incrementa su contenido de Mg^{2+} en forma progresiva, puede primero disolver (entre A y B) y luego precipitar $CaCO_3$ (entre B y C). Si se mezclan dos aguas en equilibrio con concentraciones diferentes de Mg^{2+}, por ejemplo Ch y D, se puede entonces obtener un agua agresiva por efecto de mezcla de agua. En ese caso el agua será capaz de

disolver una cantidad suplementaria de $CaCO_3$ equivalente a EF. Si se mezclan dos aguas en equilibrio, cuando el contenido de Mg^{2+} es mayor de 7 %, como por ejemplo G y H, se obtendrá un agua I que se encontrará también en equilibrio. Esta podría disolver o precipitar carbonato sólo si varían la presión o la temperatura.

Las aguas saturadas pueden también hacerse agresivas por disminución de la temperatura, porque en este caso se hace menor el CO_2 disponible para la disolución de los carbonatos. Bögli (1964), denominó a este fenómeno corrosión por enfriamiento, calculó la cantidad adicional de $CaCO_3$ que un agua puede disolver, al disminuir la temperatura de 4 a 9 °C en el intervalo de 0 a 44 °C.

La corrosión es significativa en aquellas regiones donde se producen marcadas variaciones estacionales o grandes cambios diurnos de temperatura aunque, por lo general, es menos intensa que la corrosión por mezcla de agua.

Los fenómenos de corrosión, especialmente por mezcla de aguas son, por lo general, muy comunes en el karst, tanto en la zona no saturada (conocida también como vadosa o de aireación); como en la freática o de saturación. Las características propias del karst, donde la circulación del agua ocurre a través de conductos más o menos independientes que tienden a integrarse, facilitando la mezcla de diferentes aguas, las cuales aunque puedan encontrarse por separado saturadas, para determinadas proporciones de CO_2-$CaCO_3$, al mezclarse pueden hacerse de nuevo agresivas y seguir disolviendo rocas carbonatadas aún a grandes profundidades.

Julia James (1992) ha demostrado la importancia del efecto de mezcla en el desarrollo del karst, tomando como caso de estudio una cueva en Australia donde ocurren tres zonas de mezcla: una en la interfase entre el agua de escurrimiento y la zona freática salinizada; otra en la interfase vadoso-freática y una tercera en la zona más profunda inundada. La primera zona es la más activa en el proceso de disolución kárstica; en la segunda zona dominan también los procesos corrosivos, mientras que en la tercera zona, prevalecen los procesos de cristalización y precipitación de calcita.

Mediante estudios cinéticos se ha demostrado la importancia de este efecto de mezcla en los procesos de corrosión de las aguas carbonatadas (Dreybrodt, 1981). Otros investigadores también han estudiado los fenómenos de mezclas de aguas, comparando su comportamiento en condiciones de sistema abierto y cerrado respecto al CO_2 (Drake, 1984; Ford y Williams, 1989). Sin embargo, Plummer (1975 a) ha objetado el término corrosión por mezcla de agua, puesto que éste no incluye los incrementos en concentración, obtenidos mediante mezclas de aguas que contienen diferentes especies disueltas, donde ese incremento está asociado al efecto de iones foráneos.

Procesos de mezcla de agua por intrusión marina en acuíferos kársticos

En los acuíferos carbonatados litorales, existe un equilibrio dinámico entre el agua dulce que drena al mar a través de los conductos kársticos y el agua marina que penetra en el acuífero por los mismos conductos, con mayor extensión en los períodos secos, así como de mayor explotación del acuífero para el abasto a la población o la agricultura, en los cuales la presión hidrostática se deprime. En los

períodos lluviosos y de menor explotación la presión hidrostática es mayor y se limita la entrada del agua marina.

En la zona de mezcla agua dulce-agua de mar se ponen en contacto dos fases químico-físicas muy diferentes en cuanto a su composición química, mineralización, densidad, pH, temperatura y contenido de gases disueltos. En dependencia del grado de mezcla, la litología del acuífero y otras condiciones específicas, se producirán interacciones más o menos intensas y complejas, las cuales producen cambios en la permeabilidad de las rocas, así como en la geomorfología de la región.

Como resultado de la mezcla de agua procedente del medio subterráneo y del mar, en ocasiones se origina un agua de tipo agresiva que es capaz de disolver los carbonatos, ampliando los conductos kársticos. En general, en un acuífero kástico costero se pueden distinguir tres zonas geoquímicas (Figura 10.3) con las características siguientes:

1. Zona en que prevalecen las aguas del tipo HCO_3^-- Ca^{2+} en equilibrio con la calcita.

2. Zona en que prevalecen las aguas del tipo Cl^--Na^+, las cuales se encuentran sobresaturadas en relación con la calcita.

3. Zona de mezcla o dispersión, donde las aguas son de los tipos $HCO_3^- > Cl^-$ - $Ca^{2+} > Na^+$, $Cl^- > HCO_3^-$ - $Na^+ > Ca^{2+}$ o de facies intermedias, y las cuales se suelen encontrar insaturadas respecto a la calcita.

De acuerdo con la información reportada en la literatura especializada en relación con la geoquímica de las aguas kársticas afectadas por la intrusión marina, en muchas regiones se han obtenido aguas con un determinado grado de saturación, aguas saturadas o aguas insaturadas respecto a la calcita o la dolomita (Custodio, 1986). Por ejemplo, Back y Hanshaw (1971) encontraron altos valores de sobresaturación en aguas de pozos en las penínsulas de Yucatán y Florida que atribuyeron a este tipo de mezcla de aguas. También estos investigadores (Hanshaw y Back, 1980) observaron que la mezcla de dos aguas saturadas en calcita da lugar a un agua insaturada.

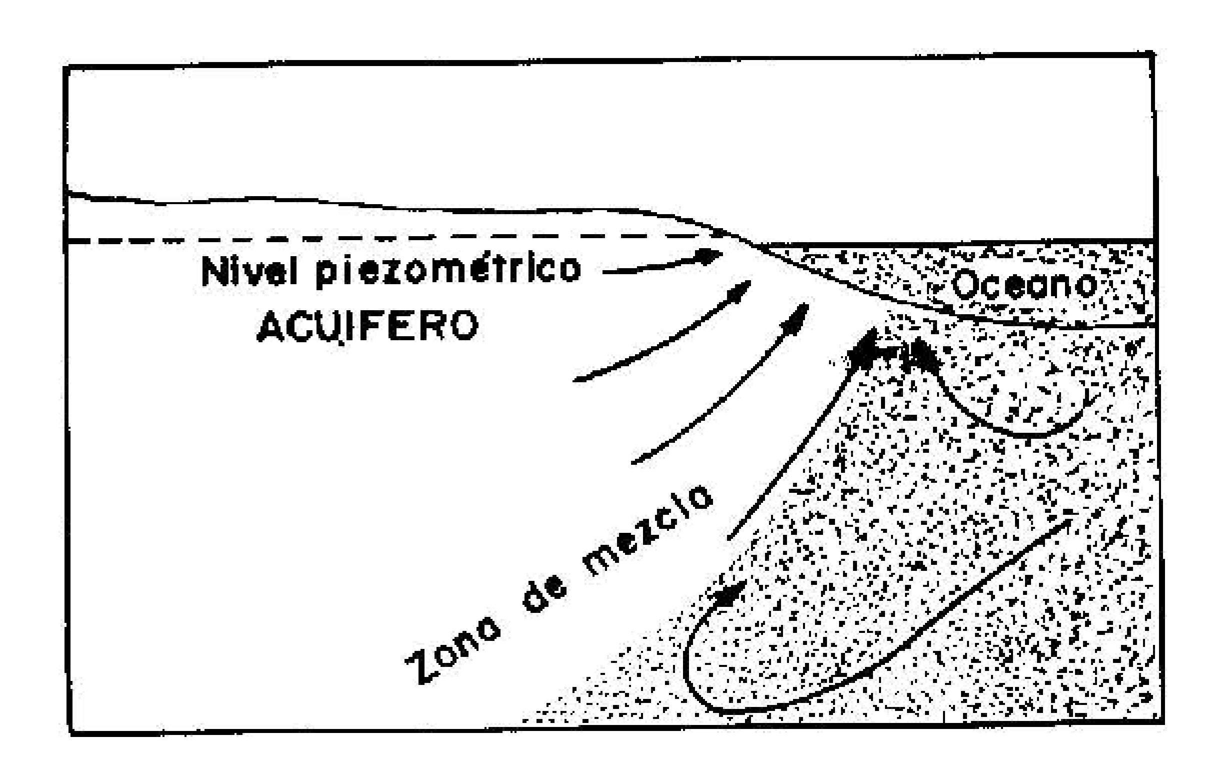


Figura 10.3 Zonación hidrogeológica e hidrogeoquímica de un acuífero kárstico litoral afectado por la intrusión salina.

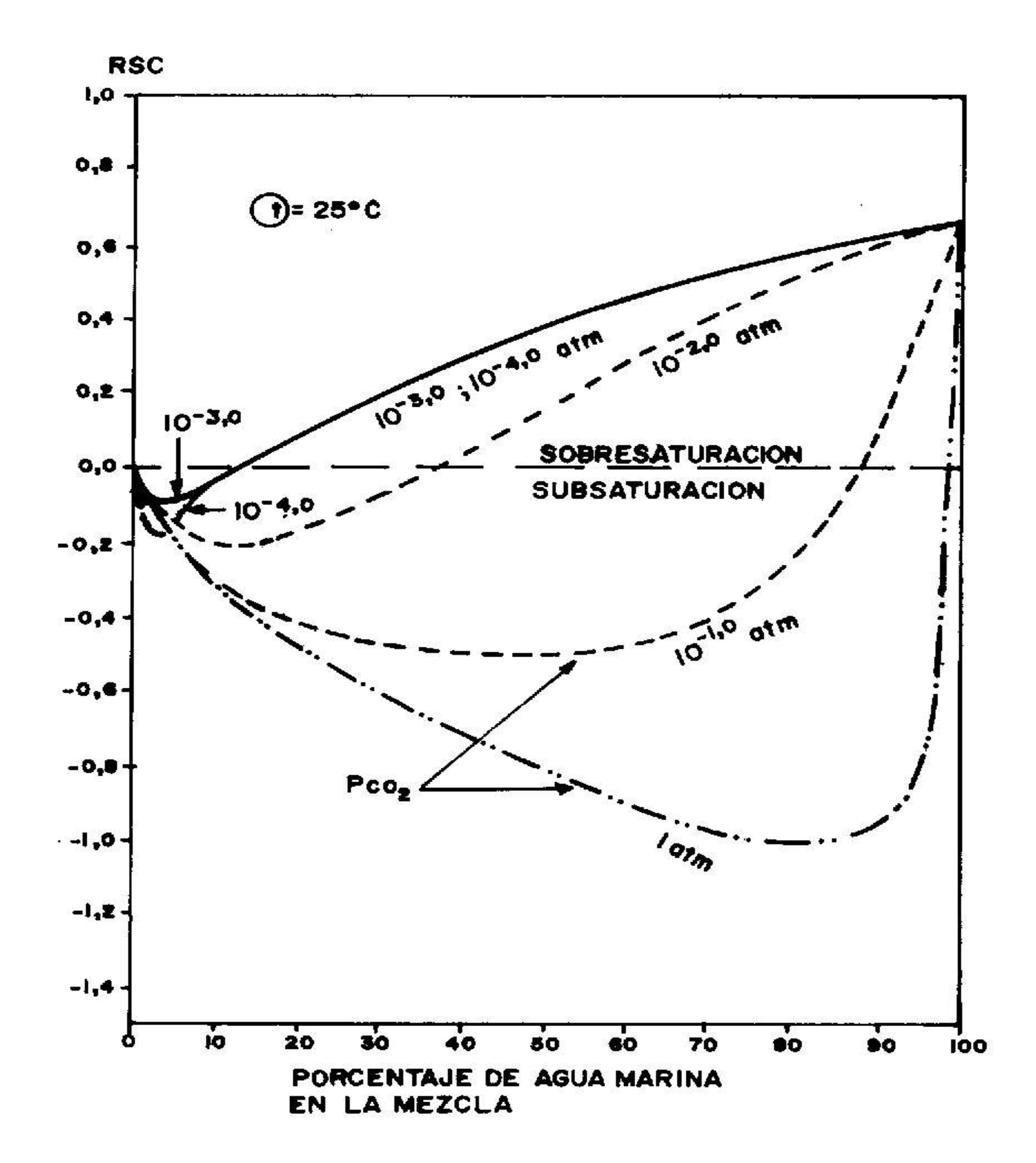


Figura 10.4 Efecto de la mezcla agua dulce-agua de mar sobre la solubilidad de la calcita a 25 °C y una pCO_2 determinada (Plummer, 1975 a).

Algunos especialistas (Plummer, 1975; Plummer et al, 1975) estudiaron el comportamiento de mezclas en distintas proporciones de agua dulce con agua de mar, demostrando que algunas de estas mezclas originaban aguas agresivas (Figura 10.4). Si bien ciertas proporciones pueden originar insaturación, otras por el contrario dan lugar a aguas sobresaturadas, especialmente cuando están presentes

iones Mg^{2+} y SO_4^{2+}. Estos trabajos de simulación química sirven de base para explicar el intenso desarrollo de cavidades kársticas observado por algunos investigadores en áreas kársticas costeras (Cotecchia et al, 1975; Plummer, 1976; Wigley et al, 1976; Hem, 1960).

Los estudios más completos sobre este tipo de proceso de mezcla se han realizado en las regiones kársticas costeras de Yucatán y La Florida (Back y Hanshaw,1971; Hanshaw y Back, 1980; Aguirre, 1980). En años más recientes en estos lugares se han llevado a cabo algunos estudios geoquímicos en relación con los mecanismos de interacción de las aguas subterráneas con las calizas en condiciones de mezcla (Back et al, 1986).

En las zonas costeras europeas, especialmente en la península ibérica, se reportan también algunos trabajos recientes sobre los procesos de mezcla agua dulce-agua de mar en el karst (Herman et al, 1986; Pulido Bosch, 1989), donde se analiza además el efecto que ejerce en estos procesos el problema de la sobreexplotación (Pulido-Bosch, 1989; Calvache y Pulido Bosch, 1989; 1993; Custodio, 1989).

En las aguas procedentes de pozos de cuatro acuíferos kársticos desarrollados en el litoral de la región de Valencia, España, Morell y colaboradores (1986; 1988) encontraron que de un total de 38 muestras analizadas, sólo 13 estaban insaturadas respecto a la calcita. Además del mecanismo de disolución y precipitación de los carbonatos, estos investigadores estudiaron el papel que desempeñan los procesos microbiológicos de reducción de los sulfatos, el intercambio iónico y los compuestos minoritarios.

Los estudios realizados con muestras tomadas por batimetría en el acuífero kárstico litoral de la llanura meridional de Pinar del Río, demostraron que, por lo general, a medida que aumenta la profundidad del pozo, las aguas se van haciendo cada vez más saturadas hasta alcanzar un máximo, a partir del cual evolucionan hacia la insaturación o una menor saturación (Arellano y Fagundo, 1985; 1991; Arellano et al, 1989).

Analizando series cronólogicas de más de diez años, correspondientes a acuíferos kársticos litorales de Cuba sometidos a condiciones de sobreexplotación, se ha encontrado en ocasiones, tendencia a un incremento de la mineralización a pesar de mantenerse las aguas insaturadas con respecto a la calcita. Algunos de estos procesos se han hecho irreversibles como consecuencia de una mayor permeabilidad en el acuífero debido a la disolución acelerada por vertimiento de residuales y efecto de fuerza iónica (Fagundo, Arellano y otros, 1991; 1993).

Como consecuencia de la extracción de agua subterránea en pruebas de bombeo (Huizar-Alvarez y Carrillo-Rivera, 2004) o por sobreexplotación de algunos acuíferos (Carrillo-Rivera, 2000; Carrillo-Rivera et al, 2002), se ha incrementado la temperatura del agua o el contenido de determinados compuestos procedentes de los flujos de carácter más regional, los cuales se formaron mediante procesos de interacción agua-roca a mayor profundidad.

Efecto de un humedal sobre los procesos geoquímicos y la composición del agua en los acuíferos kársticos costeros

En terrenos kársticos costeros contiguos a un humedal, el suministro de materia orgánica produce procesos de tipo biogeoquímicos de reducción del sulfato que procede del agua marina, y este proceso va acompañados de producción de dióxido de carbono lo cual intensifica aún más la disolución de las calizas (González et al, 1999).

El método más recientemente utilizado para estudiar las modificaciones que experimentan las aguas en las zonas costeras ha sido el de relacionar los iones susceptibles de cambios con el ion Cl^- (dado que este último se comporta como un ion conservativo en la mezcla). Esto se hace mediante el cálculo de los Δ iónicos, que representan la diferencia entre las concentraciones reales de los iones y las teóricas (resultante de una mezcla conservativa). Esta magnitud expresa los cambios cuantitativos en términos de ganancia o pérdida iónica en los procesos modificadores de la composición química, especialmente en la zona de difusión. La misma se puede representar mediante gráficos de tipo X-Y, donde Y representa el incremento o déficit del ion que se evalúa y X el contenido de ion Cl^- u otros Δ iónicos (Giménez, 1994). Se pueden medir también los cambios en función del porcentaje de agua de mar presente en la muestra (Boluda et al., 1997).

Fagundo et al (2002; 2004) desarrollaron un estudio detallado en el sector hidrogeológico Güira-Quivicán de la Cuenca Sur de la Habana durante los años 1984 y 1987, con el objetivo de estudiar la variación de la composición química del agua en un acuífero kárstico costero y evaluar el efecto del humedal sobre la misma. Para ello se tomaron muestras mensuales a tres profundidades, en una red de pozos (Sotolongo, Alvaro Barba y Cajío) orientada desde la zona de recarga hasta la zona de emisión del acuífero. Mediante la aplicación de modelos de balance de masa y mezcla de agua estos investigadores calcularon los incrementos o déficits de los iones no conservativos e identificaron los procesos geoquímicos que se producen en cada una de las zonas hidrogeoquímica originadas como resultado de la mezcal agua dulce-agua de mar. En la figura 10.5 se muestra en forma gráfica el resultado de esos cálculos, mientras que en la tabla 10.1 se expone un resumen los procesos geoquímicos correspondientes.

En general, las magnitudes de los delta iónicos tienden a crecer o disminuir con el porcentaje de mezcla agua dulce - agua de mar. En el nivel medio del pozo ubicado junto al humedal (Alvaro Barba, 23 m), dichas magnitudes están correlacionadas entre sí, disminuyendo las magnitudes ΔSO_4^{2-}, ΔNa^+ y ΔMg^{2+}, mientras crece ΔCa^{2+}.

Tabla 10.1. Procesos geoquímicos que se originan en los acuíferos kársticos litorales contiguos a un humedal.

Proceso geoquímico	Ecuación química	No
Oxidación de pirita	$4\ FeS_2 + 13\ O_2 + 6\ H_2O = 4\ Fe(OH)_3 + 8\ SO_4^{2-}$	1
Reducción anaeróbica de sulfato	$SO_4^{2-} + 2\ H_2O + H^+ = HS^- + 2\ CO_2 + H_2O$	2
Intercambio iónico directo e inverso con materiales arcillosos	$R_2Ca + 2\ Na^+ = Ca^{2+} + 2\ NaR$	3
Intercambio iónico inverso con la materia orgánica del humedal	$(RCOO)_2Ca + Na^+ = 2\ RCOONa + Ca^{2+}$	4
Disolución - precipitación de calcita	$CO_2 + H_2O + CaCO_3 = Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$	5
Disolución de dolomita	$2CO_2 + 2H_2O + CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2HCO_3^-$	6
Dolomitización	$2\ CaCO_3 + Mg^{2+} = CaMg(CO_3)_2 + Ca^{2+}$	7
Formación de complejos	$2\ R\text{-}COOH + Ca^{2+} = 2\ (RCOO)_2Ca + 2\ H^+$	8

Las condiciones oxido-reductoras y los procesos geoquímicos en cada una de las zonas hidrogeológicas estudiadas fueron los siguientes:

1). Zona de agua dulce carente de Cl^- de origen marino, representado por un pozo (Rancherita) que fue tomado como miembro extremo de la mezcla (donde no se producen procesos modificadores de la composición química del agua)

En esta zona se presentan condiciones oxidantes caracterizadas por la presencia de abundante oxígeno disuelto y un valor de Eh positivo. Se originan, principalmente, los procesos de disolución de calcita y dolomita.

2). Zona de agua dulce muy poco salinizada, con 0.3-6 % de agua de mar en la mezcla, correspondiente a los niveles someros y medios de los pozos situados más distantes de la costa (Sotolongo Díaz 10-41 m).

Tienen lugar, fundamentalmente, procesos poco relevantes de oxidación de sulfuros, disolución o precipitación de calcita, disolución de dolomita e intercambio iónico directo.

3). Zona de agua dulce ligeramente salinizada, con 2-6 % de mezcla con agua de mar, correspondiente a los niveles someros del acuífero cercano al pantano (Alvaro Barba 3 m).

Se presentan condiciones oxidantes y predominan los procesos de oxidación de sulfuros, precipitación de calcita y disolución de dolomita e intercambio iónico directo.

4). Zona de mezcla, con 10-74 % de agua de mar, correspondiente a los niveles más profundos de los pozos del área de recarga ubicados más distantes de la costa (Sotolongo Díaz, 50 m).

Prevalecen las condiciones oxidantes, aunque el contenido de oxígeno disuelto es menor y el potencial redox no tan alto como en los niveles someros de los pozos de la zona de alimentación del acuífero.

Los procesos geoquímicos que predominan son los de oxidación de sulfuros, disolución de calcita, dolomitización e intercambio iónico inverso.

5). Zona de contacto agua dulce-agua de mar, con 98-100 % de mezcla, correspondiente a los niveles más profundos de los pozos cercanos al mar y al pantano (Cajío, 23 m y Alvaro Barba, 34 m).

Predominaron los procesos de oxidación de sulfuros, disolución de calcita, dolomitización e intercambio iónico directo.

6). Zona de agua dulce ligeramente salinizada, con 2-10 % de mezcla, correspondiente a los niveles someros y medios de los pozos ubicados cerca de la costa y del área de pantanos (Cajío 2 m, Alvaro Barba 3 m).

El medio oscila entre oxidante a reductor en dependencia del régimen de lluvia. Ocurren procesos de oxidación de sulfuros (Barba) o reducción de sulfatos (Cajío), precipitación de calcita, disolución de dolomita e intercambio iónico directo.

7). Zona de mezcla, con 6 - 70 % de agua marina), correspondiente a los niveles medios del pozo Alvaro Barba (23 m).

Las aguas poseen poco oxígeno disuelto y prevalecen las condiciones reductoras. Predominaron con gran intensidad procesos de reducción de sulfatos, disolución de calcita, dolomitización e intercambio iónico inverso.

Para explicar el comportamiento en el nivel intermedio del pozo Alvaro Barba (23 m), donde tuvieron lugar las transferencias de masa más significativas, se pueden considerar una serie de procesos geoquímicos combinados, que pueden originarse con diferentes escalas de tiempo (Figura 1), tales como los que se relacionan a continuación:

1. Reducción anaeróbica de sulfato, que de acuerdo a la ecuación (2) genera una cierta cantidad de dióxido de carbono.
2. El CO_2 formado mediante en el proceso redox, junto al que puede llegar desde la zona de recarga por oxidación biogénica hasta este sector del acuífero a través de los conductos kársticos, puede producir un intenso proceso de disolución de carbonatos (ecuación 5 hacia la derecha).
3. Formación de complejos organometálicos entre los ácidos húmicos y fúlvicos procedentes de la materia orgánica suministrada por el hunmedal, la cual queda intercalada entre las oquedades de los sedimentos carbonatados, los limos y las arcillas (ecuación 8).
4. Intercambio iónico inverso a partir de los complejos orgánicos y el Na^+ procedente del mar (ecuación 4).
5. Precipitación del exceso de calcio (ecuación 5 invertida).
6. Dolomitización como resultado de la reacción entre el carbonato de calcio formado en forma dispersa o del propio material carbonatado de la matriz rocosa y el exceso de magnesio procedente del mar (ecuación 4).

Los resultados de los procesos modificadores de la composición química de las aguas en el sector estudiado, como resultado de la mezcla agua dulce - agua de mar, se muestran en la figura 10.6. El pozo ubicado en la zona más alejada de la costa (Sotolongo Díaz) pose aguas con composición HCO_3>Cl-Ca>Na a 11 m, Cl>HCO_3-Na>Ca a 40 m y Cl-Na a 50 m; el pozo ubicado en las proximidades del humedal (Alvaro Barba) presenta aguas de composición Cl>HCO_3-Na>Ca a 3 m. Cl-Na>Ca a 23 m y Cl-Na a 43 M; mientras que el pozo situado en las cercanías de la costa (Cajío) presenta aguas Cl-Na en todos los niveles de profundidad (2, 17 y 34 m).

El efecto del humedal sobre la composición química del agua, puesto de manifiesto principalmente en nivel intermedio del pozo Alvaro Barba (Fig. 10.6 b), se manifiesta por la formación de la facies hidroquímica clorurada sódica cálcica, depletada en sulfato y enriquecida en calcio con respecto a las facies hidroquímicas de la correspondiente línea de flujo (Sotolongo Díaz, 40 m y Cajío, 17 m). Ello se debe a la ocurrencia simultánea de los procesos de reducción anaeróbica de sulfato (disminución de ΔSO_4^{2-}), intercambio iónico inverso Ca-Na (decremento de ΔNa^+) y disolución de calcita (incremento de ΔCa^{2+}) como resultado de la generación adicional de CO_2. La cantidad total de calcio extraído de la caliza en los procesos geoquímicos que tienen lugar en la zona de mezcla bajo la influencia del humedal pozo Alvaro Barba 23 m), es mayor que la esperada a partir de la mezcla conservativa.

Los resultados obtenidos en el estudio de referencia (González et al, 1998; Fagundo et al, 2002; 2004) se destacan que en los acuíferos kársticos costeros contiguas a un humedal ocurren complejos procesos de mezcla, los cuales producen notables modificaciones en la composición química de las aguas. De estos procesos, los más significativos son la reducción anaeróbica de los sulfatos en la zona de mezcla y en la zona de contacto con el mar, los cuales tienden a producir a su vez, incrementos en los contenidos de calcio a expensas del material carbonatado del acuífero. Estos cambios pueden ser acelerados debido a la actividad del hombre y como resultado de todo ello, dar lugar a incrementos de la porosidad secundaria del acuífero kárstico por cavernamiento, así como producir un mayor deterioro de la calidad del agua.

Un efecto similar al del humedal puede ser originados por el vertido de residuales orgánicos biodegradables en este tipo de acuífero, ya que la materia orgánica disponible puede ser utilizada por las bacterias sulfato-reductoras, produciendo la reducción anaeróbica del sulfato procedente del mar. De hecho existen evidencias en la provincia de Matanzas, eminentemente kárstica, de intensos procesos de corrosión química por generación de CO_2.

De estos resultados se desprende que, en terrenos kársticos costeros donde existan centrales azucareros y plantas de cítrico, cuyos residuales orgánicos no sean bien tratados antes de su disposición final, existe la posibilidad de que se origine no solo dióxido de carbono como resultado de la reducción anaeróbica de sulfato, sino también (en condiciones muy reductora) la formación de metano (Bitton, 1994) con el potencial peligro de ocurrencia de explosiones e incendios.

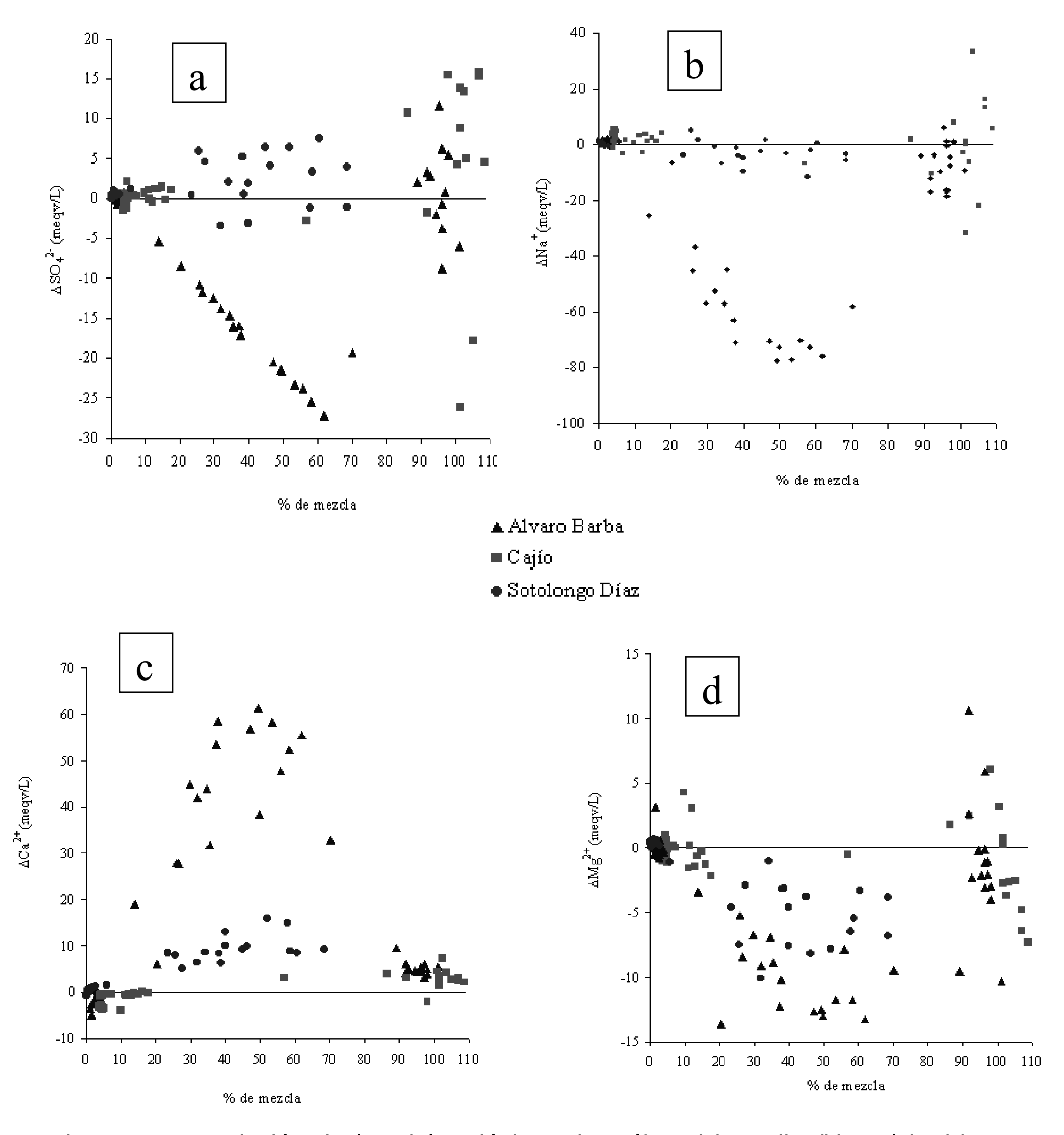
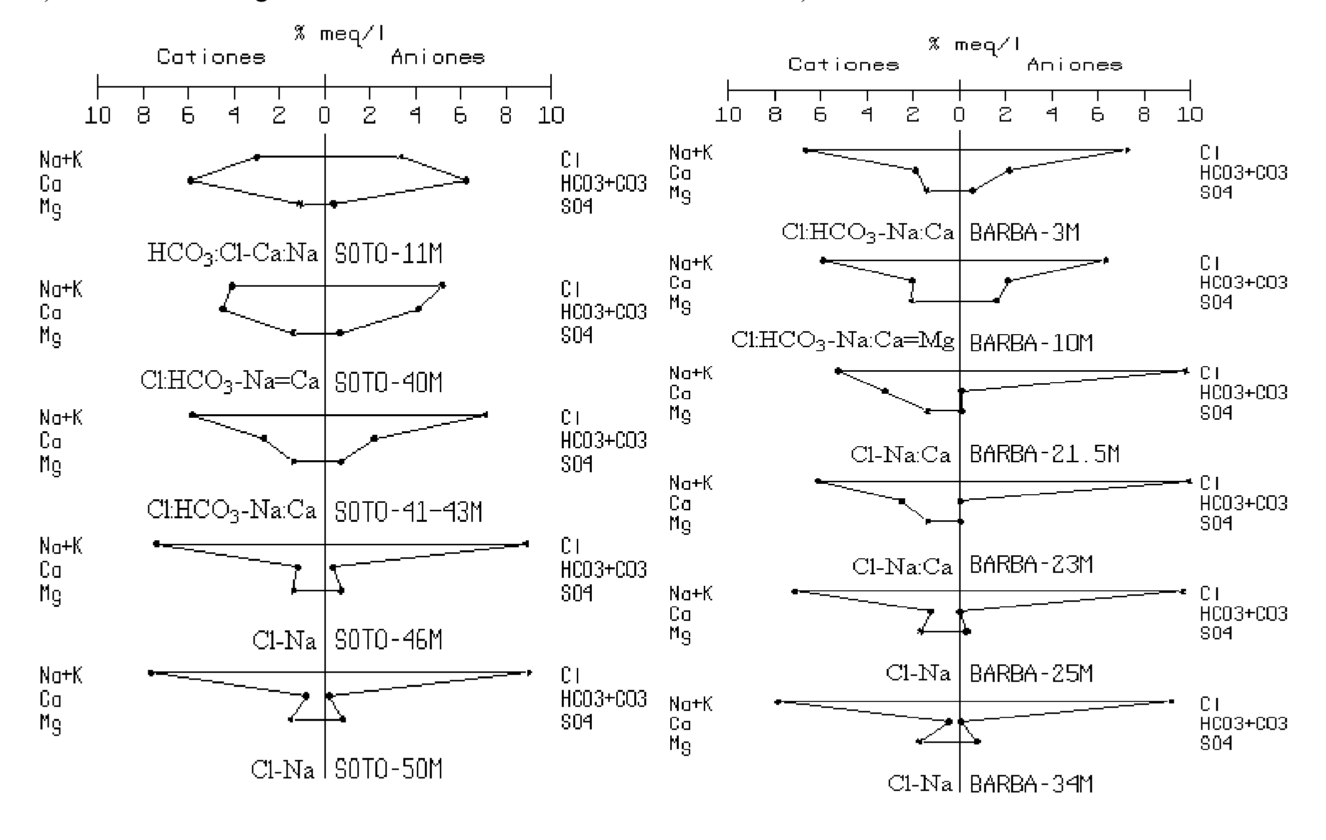


Figura 10.5. Variación de los deltas iónicos de sulfato (a), sodio (b), calcio (c) y magnesio (d) con el porcentaje de mezcla agua dulce – agua de mar en el sector hidrogeológico Güira-Quivicán, Cuenca Sur de La Habana.



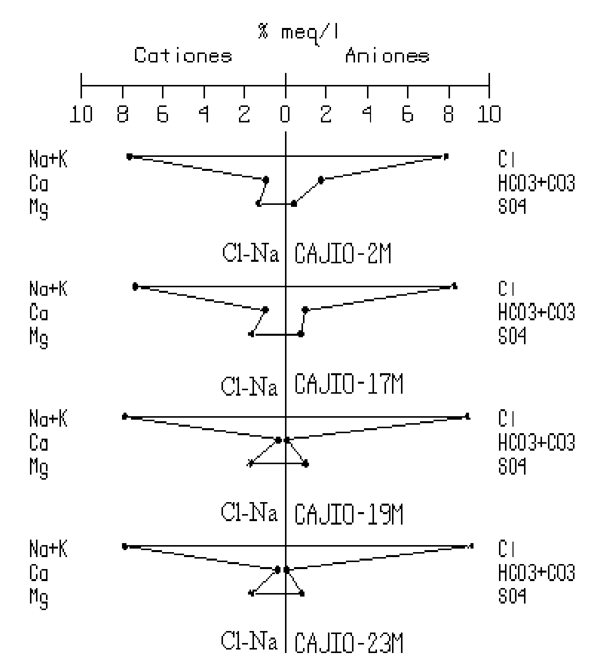


Figura 10.6. Diagramas de Stiff para los distintos tipos de aguas, a diferentes profundidades, para los pozos: Sotolongo Díaz (a), Alvaro Barba (b) y Cajío (c).

Cambios en la concentración de la calcita disuelta por las aguas naturales

En este libro, se han discutido los diferentes efectos y mecanismos mediante los cuales las aguas adquieren un determinado contenido de $CaCO_3$. Un resumen de los mismos se presentó por Ford y Williamsom (1989), el cual en forma esquemática se muestra en la tabla 10.2.

En general, se puede establecer que de acuerdo con los principios que establece la química-física sobre la teoría del equilibrio de los carbonatos, 14 mg/L de calcita se pueden disolver en agua pura y hasta 55 mg/L en un agua natural en equilibrio con una pCO_2 atmosférica a 25 °C. Si se disminuye a 0 °C su temperatura, de acuerdo con la ley de Henry, el agua puede incrementar su solubilidad en calcita hasta 75 mg/L. Se ha reportado un incremento de 77,7 mg/L de $CaCO_3$ al enfriarse un agua que poseía 240 mg/L de calcita disuelta, desde 20 a 10 °C (Tab. 10.2).

Tabla 10.2. Efecto de diferentes factores en la concentración de $CaCO_3$ (en mg/L) disuelto en aguas carbonatadas (Ford y Williams,1989).

Dos fases	**Tres fases CO_2 (g), H_2O (l), $CaCO_3$ (s)**				
1000 en agua de mar (efecto de fuerza iónica) en agua pura 14	a 25^0 C ³ Efecto de ³ Temperatura ³ Atmósfera estándar PCO_2 = 0.03% Sistema abierto ideal ³ $CaCO_3$ (en mg/L) ³ ³ ³ ³ ³ ³ 75 0^0 C ³ 55 ³ ³ ↑	Presión de la atmósfera del suelo Sistema abierto cerrado PCO_2 (6%) 450 (3%) 300 ÄÄÄÄÄÄÄÄÄ Disminución (0.3%) 150 ↓ ↑ (3%) 120 ↓ (0.03%) (0.3%) 50 (0.03%)	Corrosión por mezcla de agua Incremento de 10 mg/L por 1/2% de CO_2 ↑ 66 ↑	Complejos orgánicos teórica 500 ↑ poco probable debido a la oxidación 66 ↑	Efecto de ion común Disminución ón en un 40 % ↓ 30

La variación en la presión hidrostática de las aguas, a causa del régimen de circulación, ejerce efectos poco apreciables en la disolución de minerales e incluso gases. Sin embargo, si se hace burbujear CO_2 en un agua kárstica sometida a presión, la solubilidad de este gas se incrementa en 6 mg/L por cada 100 m de profundidad hasta alcanzar los 400 m.

A mayor profundidad, el CO_2 aumenta su solubilidad en agua en 0,3 mg/L por cada 100 m de profundidad. Este efecto es responsable del elevado contenido de iones

disueltos que presentan las aguas procedentes del drenaje profundo cuando emergen en los manantiales kársticos. Como aún presentan un elevado contenido de CO_2 en el momento que afloran a la superficie, parte de los minerales son depositados como $CaCO_3$ en los bordes del manantial.

El incremento de la solubilidad de la calcita por el efecto de los procesos microbiológicos y bioquímicos, fue tratado en este capítulo. Sin embargo, se debe tomar en cuenta el modo en que este proceso tiene lugar. En condiciones de sistema abierto con abundante y renovable contenido de CO_2, la cantidad de calcita disuelta en el agua puede alcanzar 150; 300 ó 450 mg/L, cuando la pCO_2 del suelo es de 0,3; 3 ó 46 % respectivamente, mientras que la cantidad de $CaCO_3$ puede decrecer hasta 50 mg/L a 0,3 % de pCO_2 o alcanzar sólo 120 mg/L a 3 % de pCO_2, en condiciones de sistema cerrado (Bögli, 1980). (Tab. 10.2).

Un incremento notable del contenido de $CaCO_3$ en las aguas también puede alcanzarse en presencia de compuestos orgánicos tales como los ácidos húmicos y fúlvicos. Aunque teóricamente se ha calculado la posibilidad de un incremento de hasta 500 mg/L por esta vía, en la práctica éste es menor, a causa de los procesos competitivos de oxidación de la materia orgánica.

La adición de iones comunes al equilibrio de los carbonatos y sulfatos, reduce hasta 40 % la solubilidad de la calcita en las aguas kársticas, tal como se ilustra en la tabla 10.2, mientras que la adición de iones foráneos a este equilibrio incrementa sensiblemente la solubilidad de este mineral. Los mayores incrementos reportados (Trailkill, 1968) se deben al resultado de la mezcla entre el agua acuífera con el agua de mar. A 25 °C y una pCO_2 elevada, propia de los suelos kársticos, la solubilidad de la calcita se puede incrementar en estas condiciones hasta 1 000 mg/L.

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 11. Aguas naturales, minerales y mineromedicinales

Desarrollo histórico del Termalismo

Aunque se estima que el hombre primitivo de la edad de piedra, ya conocía de las propiedades beneficiosas a la salud de las aguas minerales, se considera que los primeros balnearios de aguas mineromedicinales que se conocen datan de hace 2000 a.n.e. Se han encontrado evidencias de esa época de la existencia en la ciudad india de Mojenjo-Daro (Enciclopedia Microsoft, 1999) y en la ciudad de Epidauros, en la Antigua Grecia (Larionov, 1979). También han aparecido instalaciones en la isla griega de Creta (entre 1700 y 1400 a.n.e.) y en la ciudad egipcia de Tel el-Amarna (1360 a.n.e.).

Entre los griegos las curas mediante baños de aguas medicinales alcanzaron gran difusión. La mayoría de los centros médicos disponían de manantiales que facilitaban las técnicas hidroterapéuticas (Armijo-Valenzuela, 1994). Entre ellos se destacaron los de Peloponeso, Cos, Pérgamo, Cnido, Rodas, etc. La medicina de la época logró alcanzar un gran desarrollo, estaba inspiradas en Asclepio, el dios griego de la medicina. Por aquella época ya se le confería propiedades terapéuticas al agua mineromedicinal, aunque primaban prácticas empíricas, de observación y tanteo, en forma similar a la forma en que lo llevaban a cabo los pueblos primitivos.

Las termas originales sólo disponían de agua fría y se aplicaba en tinas para baño. A finales del siglo V (a.n.e.) se empiezan a construir complejas instalaciones independientes, distribuidas en la ciudad, que brindaban piscinas con agua fría o templada y baños de vapor. En Grecia y en Roma los baños se convertían en complejos rituales y se acompañaban de ejercicios y masajes.

Las termas romanas más antiguas que se conservan hasta hoy son las de Stabiano en la ciudad de Pompeya. Fueron construidas en el siglo II (a.n.e.). El agua que abastecía las termas, en ocasiones se traía desde fuentes lejanas. Además, por aquella época se crearon en Roma muchas termas públicas, las cuales tenían una función social y política. Se convirtieron en lugares ideales para el recreo y la relación social, construyéndose en ellas verdaderas obras de arte (Enciclopedia Microsoft, 1999).

Durante la dominación romana, se expandieron por Europa sus hábitos y normas, incluyendo las termas, con lo cual se difundió la práctica de las curas balnearias.

La dominación de los bárbaros trajo como secuela, entre otras, la destrucción de gran parte de las termas romanas y una involución en la práctica de las curas termales.

La iglesia cristiana, por su parte, daba más prioridad a la limpieza espiritual que a la limpieza corporal y consideraba las termas romanas como un lugar de perversión. Durante

toda la etapa medieval se hizo poco uso de las aguas mineromedicinales, incluso escaseaba el abasto de agua y las cañerías y fue habitual el poco aseo personal. En Escandinavia, donde el cristianismo tardó en imponerse, cada casa contaba con una instalación denominada sauna, donde se aplicaban primero baños de agua templada y luego de agua helada.

Con la invasión de los árabes al sur de Europa, se reintegraron los baños públicos y las curas termales. Todas las ciudades importantes dispusieron al menos de un baño público. Entre estos se destaca El Baño Real de la Alambra en Granada.

Después de la reconquista de España por los reyes católicos y la expulsión de los musulmanes del territorio ibérico, se volvió a restringir las prácticas de las curas balnearias, relacionándose esas costumbres con actos herejes, moriscos y judeoconversos (Enciclopedia Microsoft, 1999)

En Constantinopla, durante la el imperio bizantino, se mantuvo las costumbres romanas, las cuales perduraron y se reforzaron durante el dominio turco.

Las Cruzadas dieron también un florecimiento a las curas termales. Las aguas mineromedicinales fueron utilizadas para la cura de los heridos y combatir las enfermedades contraídas en Oriente (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994).

El Renacimiento, que surge a partir del siglo XV, no trajo avances significativos en el campo de la balneoterapia, a pesar de los adelantos significativos que significó para la Medicina en general. Sin embargo, los nuevos descubrimientos geográficos pusieron de manifiesto el uso de las aguas termales por parte de los pobladores del Nuevo Mundo.

En los siglos VIII y XIX se produce una recuperación de la cultura clásica y se generaliza la costumbre del uso del agua termal y de los baños en general como una de las medidas higiénicas. Sin embargo, debido al ascinamiento de las personas en las grandes ciudades europeas, en el siglo XIX se produjo un brote de cólera, se puso de manifiesto la necesidad de construir baños privado y públicos como medida de higiene.

Actualmente la Hidrología Médica como rama de la Terapéutica, se ha nutrido de los avances de la ciencia y se apoya en otras disciplinas, tales como las Ciencias Naturales, la Química, la Física, la Fisiología, la Farmacia, etc. Hoy se conoce la composición química de las aguas, sus orígenes, sus funciones en el organismo, etc. Sin embargo, a pesar de que las curas termales han perdido en empirismo de antaño, las curas hidrotermales no ocupan hoy el lugar privilegiado que ocupaban en otras épocas, lo cual es debido al desarrollo de la Medicina en su conjunto, especialmente de la Cirugía y la terapéutica medicamentosa.

El Termalismo tradicional y el Termalismo moderno

El Termalismo actual está íntimamente vinculado con el Turismo de Salud, lo cual le da una nueva dimensión al Termalismo tradicional. Ya en el siglo XIX, las demandas del termalismo permitieron el desarrollo de un nuevo termalismo. Los balnearios aislados se convirtieron en verdaderas villas de agua, lo cual se debió a la aparición de hoteles de primera clase, restaurantes y cafeterías, salas de teatro, tiendas para la venta de souvenirs, etc. En Francia, legiones de visitantes prestigiosos, tales como Napoleón III y la emperatriz Eugenia, contribuyeron al desarrollo de esta nueva modalidad en los balnearios, asociada al turismo.

El turismo constituye una actividad organizada a partir del tiempo libre del hombre, cuyo desarrollo provoca consecuencias de tipo político, culturales, de salud y socioeconómicas. Dentro de los objetivos del turismo actual se encuentra el denominado Turismo de Salud, y en particular, el Termalismo curativo.

El Termalismo como parte del Turismo de Salud, es visto no solo como forma de curar, sino de preservar la salud y lograr una mejor calidad de vida,

Las primitivas termas y balnearios fueron evolucionando, surgieron novedosas estaciones hidrotermales y centros SPA, y además de las curas por baños de agua templada y de vapor, se unieron nuevas ofertas a los turistas que acudían a esos centros; jabones y cosméticos producidos con microalgas, así como aguas de bebida envasadas generadas en el lugar, la presencia de un paisaje acogedor y un microclima agradable, apetecibles ofertas gastronómicas, manifestaciones artísticas y artesanales locales, etc.

Los actuales centros termales constituyen un conjunto de instalaciones que contemplan balnearios, piscinas, gimnasios, hoteles, restaurantes, teatros, tiendas par venta de productos, etc. Se encuentran ubicados en los alrededores de la fuente o fuentes termales, donde además, se organizan visitas a los lugares típicos, se practica el turismo ecológico y el senderismo, etc.

Las Agencias de Turismo y las Sociedades de Termalismo editan guías termales, donde se informa a los interesados acerca de la ubicación de los centros termales, ruta, forma de transportarse, su distribución por Regiones Termales, la composición y origen del agua, sus indicaciones y contraindicaciones terapéuticas, así como las instalaciones presentes y ofertas turísticas.

Entre los recursos naturales que se ofertan por el Termalismo moderno en el Turismo de Salud se encuentran los siguientes:

- Aguas mineromedicinales (Balneoterapía o Crenoterapía).
- Aguas minerales envasadas
- Aguas naturales en piscinas (Hidroterapia)

- Aguas naturales con CO_2 (Carboxiterapia)
- Peloides (Peloterapia o Fangoterapia)
- Microalgas (Productos Cosmecéuticos)
- Algas marinas (Algoterapia y Productos Cosmecéuticos)
- Arenas marinas (Arenoterapias)
- Salmueras en Salinas
- Aguas Madres
- Clima Terrestre (Climatoterapia o Aeroterapia)
- Clima Marino (Curas Oceánicas, Curas Litorales y Cruceros de Salud)
- Aerosoles Marinos (Aerosolterapia)
- Sol (Helioterapia)

Medicina Tradicional y otras terapias asociadas al Termalismo de Salud

Medicina Tradicional:

- Fitoterapia
- Homeopatia
- Cosmiotría
- Medicina Bioenergética
- Acupuntura
- Yoga

***Otras Terapias**:*

- Ejercicios Físicos (Cinebalneoterapia)
- Gimnasia - Técnicas especiales terapéuticas con ejercicios (Kinesioterapia)
- Psicorrelajación
- Medio ambiente y Ecología
- Senderos Terapéuticos
- Saunas
- Salones de salud y Belleza
- Actividades recreativas y culturales
- Dietoterapia
- Terapias medicamentosas
- Otros tratamientos de la clínica moderna

- Deportes no competitivos dosificados (natación, baloncesto, golf, scuash, tenis, etc.)
- Ejercicios con música (Musicoterapia)

Técnicas de Balneoterapias e Hidroterapias:

- Bañeras
- Bañaderas
- Duchas Jet (Ascendentes, descendentes y circulares)
- Piscinas
- Baño de Vapor
- Sauna
- Hidromasaje
- Gases medicinales
- Etc.

Aguas minerales y mineromedicinales. Conceptos y definiciones

Dentro de las aguas naturales deben destacarse las denominadas aguas minerales. Se distinguen del resto de las aguas naturales en que poseen prácticamente invariables su caudal, temperatura y composición química y bacteriológica. Cuando presentan reconocida acción terapéutica estas aguas se denominan mineromedicinales.

La Hidrología Médica se ocupa de las características y aplicación terapéutica de las aguas minero medicinales; la Hidroterapia estudia las aplicaciones tópicas del agua potable (no mineral) con fines terapéuticos, mientras que la Talasoterapia se ocupa de las aguas marinas con fines terapéuticos.

La Hidrología Medica como tal se ocupa de la acción de las aguas mineromedicinales en toda su amplitud. Esta denominación es utilizada preferiblemente en los países mediterráneos y latinoamericanos, siendo más frecuente en Francia la denominación de Crenoterapia (el prefijo creno significa fuente o manantial), y en Alemania, Austria y los países bajos la de Balneoterapia.

Otro aspecto que debe quedar bien establecido es el concerniente a los conceptos y denominaciones de las aguas naturales y sus diferentes variantes (aguas minerales, mineromedicinales, potables, etc.). Atendiendo a su utilización se distinguen dos tipos: aguas potables o de consumo público y aguas minerales o mineromedicinales, utilizadas como agente terapéutico o con fines industriales.

Las aguas potables se utilizan para beber y pueden tener función nutritiva. No deben contener gérmenes patógenos, deben ser incoloras e inodoras y poseer temperaturas relativamente bajas y contenido de minerales disueltos por debajo de los máximos establecidos en la norma correspondiente (NC 93-02: 1985). Pueden considerarse dos tipos: directamente potables, que son aquellas cuyas condiciones

físicas, químicas, y microbiológicas no sobrepasan ninguno de los límites establecidos y las sanitariamente tolerables, que son aquellas que sobrepasan algunos de los límites establecidos, pero no contienen productos tóxicos o radioactivos ni se detecta contaminación fecal o por gérmenes patógenos.

Las aguas minerales poseen una constancia probada en relación con la temperatura, el caudal, la microflora (saprofítica) y la composición química. Las normas de agua mineral establecen por lo general, que éstas deben poseer más de un gramo de minerales disueltos por Kg de agua o bien componentes especiales por cantidad superior a determinadas proporciones, también se establecen restricciones con relación a temperatura y no deben poseer gérmenes patógenos (NC 93-01-218, 1995).

Por ejemplo, la OMS en 1969, consideró como agua mineral natural la bacteriológicamente incontaminada, procedente de fuentes subterráneas, como un mínimo de mineralización de 1 g por Kg de agua o 250 mg de CO_2 libre, con propiedades favorables para la salud, según criterios admitidos por el Comité Coordinador de la FAO/OMS (1985).

Según Cadish (1964, en Urbani, 1991), un agua mineral es aquella con un residuo seco superior a 1g/l, o sin tener la cantidad de residuo tenga más de 1 mg/l de litio, 5 mg/l de hierro, 5 mg/l de estroncio, 1 mg/l de iodo, 2 mg/l de flúor, 1,2 mg/l de sílice, etc. Si no se dispone de la información sobre el residuo seco se puede utilizar el total de sólidos disueltos (igual a la suma de aniones y cationes), en exceso a 1g/l. Según Ninard (en: Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994) las aguas mineromedicinales son aquellas aguas minerales que administradas en determinados procesos patológicos cumplen una función terapéutica.

Otro concepto que se define también en las normas es el de agua de bebida envasada. En dichas normas se definen los distintos tipos de agua destinada para estos fines; así como los requisitos para su manipulación, elaboración, circulación y comercialización. La norma cubana (NC 2: 1996) establece los siguientes tipos:

Agua mineral natural. Agua que se diferencia claramente del agua potable y que se caracteriza por su contenido en determinadas sales minerales y sus proporciones relativas, así como la presencia de elementos traza o de otros constituyentes útiles para el metabolismo humano, se obtiene directamente de fuentes naturales o perforadas de aguas subterráneas procedentes de estratos acuíferos. Su composición y la estabilidad de su flujo y temperatura son constantes, teniendo en cuenta los ciclos de las fluctuaciones naturales y se capta en condiciones que garantizan la pureza microbiológica original.

Agua mineral medicinal. Agua que por su composición y características propias puede ser utilizada con fines terapéuticos, desde el área de emergencia hasta el lugar de utilización, dada sus propiedades curativas demostradas por analogía de similares tipos de aguas existentes, por experiencia local, por estudios correspondientes o mediante ensayos clínicos y evolución de procesos específicos o de experiencia médica comprobada, y conservar después de ser envasada sus efectos beneficiosos para la salud humana.

Papel del agua mineral en el organismo y características terapéuticas de las aguas minerales. Importancia como alimento y como fármaco

El agua es imprescindible para la vida, siendo el componente inorgánico más abundante de los seres vivos. En el hombre llega a constituir más del 60 % del peso corporal, y en algunos animales, como por ejemplo la medusa, el 98 %. Sin el agua no es posible la realización de los procesos metabólicos de las células.

El agua interviene químicamente en estos procesos y fuera de las células, actúa como medio de transporte en la circulación sanguínea. Constituye además uno de los elementos que regulan la temperatura del cuerpo. La evaporación del agua juega el papel más importante para disipar el calor corporal.

El agua constituye el vehículo que relaciona entre sí, todos los tejidos y las diferentes partes del organismo. El agua transporta directamente o en suspensión las sustancias que el organismo asimila y acumula, y sus propiedades físicas y químicas son responsables de su acción bioquímica como fármaco y como alimento.

Balance del agua en el organismo

Las reservas de agua del organismo son relativamente escasas y es necesario una compensación entre el agua ingerida en los alimentos (líquidos y sólidos) y el agua aportada por los procesos bioquímicos de oxidación-reducción (a través de la cadena de respiración y otros), y entre el agua eliminada del organismo por la orina y las heces. En la tabla 11.1s e ilustra este balance hídrico.

Tabla 11.1. Balance del agua en el organismo

	Ingresos (ml/kg)			Egresos (ml/kg)	
Tipo	Obligatorios	Facultativos	Lugar	Obligatorios	Facultativos
Líquidos	650	1000	Orina	500	1000
Sólidos	650		Piel	500	
Agua de oxidación	300		Pulmones	400	
			Heces	150	
Totales	1550	1000		1550	1000
Total General		1250			1250

La eliminación diaria de orina es de unos 1500 ml, de los cuales 500 ml son obligatorios (mínimo de agua con la cual el riñón puede excretar la carga de soluto diaria). El resto es variable y depende de la disponibilidad de agua.

En condiciones normales, por respiración se pierden 900 ml de agua (12 ml/kg de peso corporal): de ellos 500 ml por la piel y 400 por los pulmones, ambos como vapor de agua. Por heces fecales la pérdida diaria es mínima, unos 150 ml.

Para mantener el balance hídrico, la pérdida básica de agua diaria (2500 ml) se debe compensar a partir del suministro de agua pura y de los alimentos. La regulación de este equilibrio se consigue en el organismo, en lo esencial, gracias a dos sistemas de regulación: la sensación de sed, que incita a ingerir más líquido y la actividad renal, que elimina agua en forma de orina.

Distribución del agua en el cuerpo

Para estudiar el agua y las sustancias en el organismo es preciso distinguir tres grandes espacios: el espacio intracelular, es decir, la totalidad de líquido interior de las células; el espacio extracelular, que a su vez se subdivide en agua del plasma sanguíneo y el líquido intersticial; y finalmente, el espacio transcelular, que es limitado por el tracto digestivo (Tab. 11.2)

Tabla 11.2. Distribución del agua en el cuerpo

Agua Total del cuerpo	Agua intracelular (40 %)
	Plasma sanguíneo (4%)
(60%)	Agua extracelular
	Agua intersticial (16 %)

Entre estos distintos espacios no existe una diferencia rigurosa y una cantidad considerable de líquido es desplazada de un lugar a otro.

El agua del cuerpo no se encuentra como agua pura, sino que están disueltos en ella una serie de sustancias: unas de carácter orgánico como glucosa y aminoácidos (principales nutrientes), y otras inorgánicas como cloruro, bicarbonato y sodio. Las primeras están constituidas por moléculas y las segundas por iones (electrolitos) disociados.

El paso del solvente a través de las membranas del organismo está regulado por las propiedades osmóticas: cuando el agua se encuentra más mineralizada, el soluto obstaculiza la tendencia del solvente a penetrar a través de la membrana.

Siguiendo las leyes de la difusión de los líquidos, las partículas se mueven en forma espontánea de uno a otro lugar del cuerpo humano, desde regiones de mayor concentración a otras de menor concentración, cuando las membranas son permeables a los solutos. Esto ocurre con las moléculas orgánicas que se difunden espontáneamente a través de las membranas del organismo. El movimiento de las partículas contrario a la difusión, esto es, desde regiones de menor concentración a regiones de mayor concentración, se denomina_transporte activo y requiere un suministro de energía adicional.

Las membranas celulares, tanto en los animales como en los vegetales, son membranas semipermeables y juegan un papel de extraordinaria importancia en la nutrición.

Algunas membranas como el endotelio vascular, es permeable a prácticamente todos los electrolitos, por lo cual estos pasan libremente del plasma al intersticio extracelular. No sucede lo mismo con la membrana celular, que es impermeable a los electrolitos, y sólo mediante un transporte activo pueden ser atravesados por estos.

Metabolismo mineral

El metabolismo de los iones se denomina también metabolismo mineral, se diferencia del de otras sustancias como los carbohidratos, proteínas y grasas, en que aquellos no se consumen en el organismo, pero sí se asimilan con los alimentos y se eliminan en los productos de desecho (orine y heces). Su entrada como alimento puede regularse dentro de límites amplios. Sin embargo, la mayor parte de los animales han desarrollado la capacidad de mantener prácticamente invariable la concentración iónica de los líquidos del cuerpo (Karlson, 1962).

El organismo tiene necesidad de mantener no sólo un volumen determinado de agua, sino también una concentración adecuada de solutos en ellos, de manera que la presión osmótica se mantenga dentro de límites adecuados. Por otra parte, los diferentes electrolitos se encuentran distribuidos en el organismo de una manera desigual, el Na^+ se presenta en el líquido extracelular, sobre todo en el espacio intersticial; el K^+, por el contrario, en el espacio intracelular (aunque la concentración de K^+ en las células es inferior a la del Na^+ extracelular). El Cl^-, digerido en los alimentos como NaCl, o directamente de las aguas naturales, constituye el principal anión del plasma. Es necesaria su presencia para la producción de HCl en el estómago (Tabla 11.3)

Tabla 11.3. Composición de los electrolitos del plasma

Catión	Concentración (meq) /l	Anión	Concentración (meq) /l
Na^+	142	Cl^-	101
K^+	4	HCO_3^-	27
Ca^{2+}	5	HPO_4^{2-}	2
Mg^{2+}	2	SO_4^2	1
		Prot.	16
		Ac. Org.	6
	153		153

Componentes esenciales para la alimentación presentes en las aguas minerales

Las sustancias minerales necesarios para la alimentación. presentes en el agua y los alimentos y sus principales propiedades se describen a continuación (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994):

Aniones: fosfato, cloruro, ioduro, fluoruro

Cationes: sodio, potasio, calcio, magnesio, hierro, cinc, cobre, manganeso, cobalto

La mayoría de las sustancias minerales se encuentran en cantidades mínimas (oligominerales). Por lo general, los alimentos los contienen, pero en ocasiones, debido a los problemas de adsorción, sólo pasan al organismo una cantidad insuficiente de los mismos. Las aguas minerales pueden ofrecer una vía de suministro de estos elementos en forma iónica.

A continuación se hará un breve resumen de las principales propiedades de los componentes mayoritarios de las aguas mineromedicinales.

El sodio está presente en todas las aguas mineromedicinales, siendo el catión predominante en muchas de ellas. Su acción en el organismo es significativa, teniendo en cuenta que se encuentra repartido en todos los tejidos y espacios extracelulares. Se admite que todas las funciones orgánicas requieren una cierta cantidad de sodio. En forma iónica interviene en un gran número de procesos biológicos, siendo significativa su acción reguladora del volumen de líquido extracelular y en los procesos osmóticos; también en el mantenimiento del equilibrio ácido-básico del medio y es activador de múltiples procesos enzimáticos.

El potasio está presente en todas las aguas, aunque en menor proporción que el sodio. Constituye el principal catión intracelular y participa en el proceso de trasmisión del impulso nervioso, la contracción celular, etc.

El litio también es frecuente en las aguas minerales, pero en más baja concentración. Sus propiedades terapéuticas son similares a las del sodio. Posee además acción antiasmática y se discute su capacidad disolvente del ácido úrico.

El calcio es uno de los componentes esenciales de las aguas minerales, especialmente en las de baja mineralización. Su presencia en el organismo es indispensable, ya que interviene en las funciones del sistema nervioso, el corazón, músculo, coagulación sanguínea y en la constitución de los huesos.

El magnesio, como el calcio, es frecuente en las aguas, especialmente en terrenos donde afloran rocas ultrabásicas. En el organismo es un catión que ocupa el espacio intracelular; interviene en el sistema nervioso central, y es activador de los sistemas enzimáticos que catalizan la fosforilación oxidativa y en la liberación energética.

El estroncio, el bario y el berilio suelen ser acompañantes del calcio, encontrándose en el agua en proporciones muy bajas.

El hierro es otro componente importante del agua a pesar de su baja concentración. Solamente de 5 a 10 mg/l de ion ferroso bastan para conferirle al agua propiedades benéficas contra la anemia y la clorosis. El hierro es uno de los componentes esenciales de las células sanguíneas (hematíes) y es utilizado por el organismo como tónico y reparador de las pérdidas de hierro.

El manganeso suele acompañar al hierro en las aguas minerales, aunque en proporciones aún más pequeñas.

En algunas aguas minerales también aparecen a niveles de trazas muchos elementos, tales como aluminio, plata, plomo, bismuto, cinc, cadmio, vanadio, etc., los cuales son considerados oligoelementos que en su conjunto pueden ejercer acciones directas o indirectas importantes sobre el organismo.

Entre los aniones de destacan en el agua los halógenos (cloruro, fluoruro, bromuro, ioduro), los compuestos del azufre (sulfato, sulfuro de hidrógeno y azufre coloidal) y los compuestos del carbono (bicarbonato, carbonato y dióxido de carbono). Los compuestos del nitrógeno están, por lo general, asociados a la contaminación y no poseen una acción farmacológica destacada.

El cloruro se encuentra prácticamente en todas las aguas, siendo el anión extracelular más importante. Por lo general se encuentra asociado al sodio. Junto al bicarbonato interviene de manera destacada en el balance de los líquidos intersticial y plasmático.

La principal acción del fluoruro es la de formación del esmalte dental y tejido óseo. Es esencial su presencia en las aguas para evitar las caries dentales, y su carencia en las aguas potables es compensada con el suministro de una adecuada cantidad en los acueductos. También posee propiedades antisépticas.

El bromuro es sedante a nivel cerebral.

El ioduro se comporta como estimulador o refrenador de los efectos relacionados con la tiroides. Además posee propiedades antisépticas y sedantes. Su acción terapéutica ha sido empleada en afecciones de los aparatos respiratorio y circulatorio, así como de enfermedades parasitarias.

El azufre, en sus diferentes formas iónicas, constituye uno de los componentes esenciales de las aguas mineromedicinales. Su acción terapéutica depende de sí se encuentra en su forma oxidada (sulfato) o reducida (sulfuro). Los sulfatos estimulan las secreciones del aparato digestivo. La ingestión de aguas minerales del tipo sulfatadas sódicas, magnésicas o mixtas, tiene manifiesta acción purgante, por lo que son útiles para el tratamiento del estreñimiento, mientras que las de tipo sulfatadas cálcicas se pueden utilizar como aguas de bebida de acción diurética.

Los sulfuros tienen acciones metabólicas, vasculares y tróficas en diversos tejidos, en particular, del sistema respiratorio y del aparato locomotor. El azufre puede ser absorbido por vía digestiva, respiratoria y tópica. Su acción es beneficiosa con relación a las afecciones respiratorias, dermatosis y procesos reumáticos.

Los carbonatos, bicarbonatos y el dióxido de carbono están presentes en todas las aguas naturales. Sus proporciones relativas dependen del pH y la temperatura. Sus efectos en el organismo, principalmente sobre el aparato digestivo, son esencialmente de tipo antiácido o alcalinizante. También poseen propiedades

beneficiosas sobre las alteraciones hepática, trastornos metabólicos y afecciones de las vías urinarias.

Las aguas del tipo carbogaceosas (con concentraciones del CO_2 superiores a 250 mg/L) se suelen usar como aguas de mesa. El CO_2 libre se comporta como un excitante ligero de la mucosa que reviste el aparato digestivo, atenúa la sensibilidad gustativa y estimula la secreción del jugo gástrico, favoreciendo la digestión de los alimentos.

El silicio es un elemento que aparece en el agua en forma de sílice libre, coloidal o anión silícico, pudiéndose encontrar en concentraciones apreciables en algunas aguas de origen profundo. Su carencia en el organismo crea alteraciones en el crecimiento del tejido óseo y del tejido conjuntivo.

Entre los gases disueltos en las aguas juega un importante papel el radón. Las aguas radónicas tienen acción esencialmente sedante sobre el organismo y reguladora del sistema nervioso vegetativo.

Por último, se debe señalar el papel que ejerce la presencia de sustancias orgánicas, especialmente las de tipo húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) en las aguas. Su contenido es mayor en algunas fuentes naturales ricas en flora autotrofa, residuos vegetales, algas, etc.

La materia orgánica más organizada como flora hidrotermal, est integrada por un conjunto de especies macro y microscópicas que requieren condiciones específicas de pH, temperatura, luminosidad del agua, etc. Entre estos microorganismos figuran: algas verdes (clorofíceas); algas azules (cenofíceas); diatomeas; sulfobacterias (que oxidan el H_2S, S- y SO_3^{2-} y liberan azufre); ferrobacterias (utilizan el hierro en las aguas ferruginosas para satisfacer sus necesidades vitales); manganobacterias (requieren manganeso); halofitas (aguas cloruradas) y flora termófila (aguas con temperaturas superiores a 40 °C).

Papel de la balneoterapia en la Medicina

La Terapia es la parte de la medicina que se ocupa del tratamiento de las enfermedades, ya sea por procedimientos farmacológicos o quirúrgicos. Si se utilizan agentes físicos se ocupa la Terapéutica Física, si se utilizan agentes químicos y drogas, la Farmacología, etc.

Los agentes terapéuticos son de diversa naturaleza, origen, forma de preparación, etc. Se consideran medicamentos químicos aquellos en cuya composición intervienen una o más sustancias químicas y algún excipiente. Desde esta óptica, las aguas mineromedicinales pueden considerarse medicamentos químicos, ya que las mismas constituyen soluciones de diferentes sales en agua, Estas soluciones de origen natural según Sollmam (en Armijo y San Martín, 1994) están dotadas de peculiares propiedades que le confieren actividad terapéutica y pueden justificar su

acción medicamentosa, Por lo tanto, desde este punto de vista se puede establecer que las aguas mineromedicinales son agentes terapéuticos. Así la OMS admitió en 1969 como agua mineral natural toda agua no contaminada bacteriológicamente que procedente de una fuente subterránea natural o perforada, contiene una determinada mineralización y puede inducir efectos favorables par la salud debiendo estar así reconocido por la autoridad pertinente del país de origen.

Se debe destacar que las aguas minerales constituyen entidades individuales, ya que la composición química de cada yacimiento es, por lo general, diferente. Los productos naturales que poseen son constantes y su variación durante el ciclo hidrológico no debe exceder del 20 % de la composición media. Lo más importante en dichas aguas es su acción terapéutica, la cual debe quedar demostrada mediante estudios farmacológicos farmacocinéticos y clínicos debidamente controlados.

Desde este punto de vista, se concede un papel más determinante a los efectos terapéuticos, que a la composición química y características físicas o físico-químicas, de manera que el simple análisis de las aguas por diferentes procesos, no siempre permite deducir acciones terapéuticas determinadas que permitan de manera fiable enjuiciar los posibles efectos de una cura balneológica. Además, se debe destacar, que las acciones terapéuticas de las aguas minerales sólo se producen en el propio balneario, al pie del manantial, pues en ese lugar es donde el agua conserva sus propiedades.

Debido a que las aguas minerales, al brotar de la fuente poseen, por lo general, gases disueltos y temperaturas elevadas, se producen recombinaciones iónicas, precipitación con la consiguiente pérdida de mineralización, cambios de pH y de potencial redox, etc., lo cual pueda dar lugar a sensibles alteraciones y pérdida de sus propiedades terapéuticas.

En la actualidad, las investigaciones relacionadas con la acción terapéutica de las aguas mineromedicinales, se realizan principalmente en los Centros Termales y van dirigidas a relacionar la composición química y la acción de las aguas sobre el organismo o sobre algún órgano determinado, así como al estudio de las propiedades farmacocinéticas de estas aguas, con el fin de conocer la absorción y distribución y eliminación de las mismas por el organismo. En este tipo de estudio se evalúa el papel de las vías de administración de las aguas y sus gases acompañantes (oral, respiratoria, tópica, etc.) sobre la adsorción y distribución, las cuales son amplias por constituir el agua el componente mayoritario del organismo. Si bien algunos componentes del agua poseen una acción terapéutica selectiva, tal como el yodo sobre la tiroides, el arsénico sobre la piel y el azufre sobre las arterias, otros componentes presentan una acción más genera. La principal vía de eliminación es la renal, lo que justifica la utilización de las aguas minerales como diurético.

Aunque algunos componentes de las aguas minerales pueden ejercer directamente sus efectos farmacológicos específicos, varios o todos los componentes disueltos de las mismas, pueden producir interacciones, así como efectos sinergéticos o antagónicos que no pueden inferirse a partir de la simple composición química. Se

puede dar el caso que aguas de composición semejante puedan tener efectos terapéuticos diferentes y que aguas con composición diferente puedan producir un efecto terapéutico similar.

Además de la acción específica de los elementos constitutivos de las aguas minerales, es preciso tener en consideración los procedimientos y técnicas de aplicación; los factores climáticos, así como aspectos de tipo paisajístico y de confort. En la actualidad se da cada vez más peso a los factores de tipo estresante que incluye, además de las aguas, el medio ambiente circundante, una dieta adecuada y condiciones que garanticen el reposo, el sueño y alejamiento de las actividades cotidianas. Con esta concepción se construyen los modernos Centros SPA, que algunos consideran como lugares más propicios para personas sanas que aspiran a una mayor calidad de vida, y los prefieren en lugar de los antiguos balnearios, sanatorios o curocentros concebidos como centros de rehabilitación para personas enfermas.

Clasificación de las aguas minerales

El criterio de clasificación de las aguas termales y minerales puede ser asumido desde diversos puntos de vista: físico, químico, físico-químico, bacteriológico y otros.

Con relación a la temperatura, pueden ser hipotermales (con temperaturas inferiores a 20 °C) y termales propiamente dichas (con temperaturas superiores a 20 °C).

Por lo general, se consideran termales en relación con la temperatura, aquellas aguas subterráneas que en su punto de emergencia poseen una temperatura mayor que la temperatura media anual. Esta diferencia deber ser superior a 5 °C.

Se han establecido muchas clasificaciones de las aguas termales. Así por ejemplo, se han empleado los prefijos hipo, meso e hiper con estos fines; así como clasificaciones más sencillas como la adoptada en Venezuela por Urbani (1991). Este especialista denominó agua fría a aquella que posee en la emergencia una temperatura menor o igual a la temperatura media anual; agua tibia con un intervalo desde la temperatura media anual hasta 37 °C; agua caliente cuando varía desde 37 a 60 °C, y agua muy caliente desde 60 a 100 °C.

De las clasificaciones basadas en las propiedades físicas de las aguas, son destacables las que consideran la temperatura de las mismas. Desde el punto de vista de la temperatura, la clasificación más sencilla es considerar aquella en que su aplicación no produce sensación de frío ni de calor que, con las variaciones de sensibilidad individual, se admite que es la comprendida entre 34 y 36 °C. Las aguas que presentan estas temperaturas se denominan mesotermales, considerándose hipertermales o hipotermales según que temperatura se halle por encima o por debajo de dicho margen.

Según Schoeller (1962), para clasificar las aguas en dependencia de su temperatura se hace necesario considerar la temperatura media anual del aire (Tma) o la temperatura del suelo (Ts) en que brotan el manantial, de ello se obtiene la siguiente clasificación:

- **Hipotermales:** $T < Tma$ o $T < Ts – 2$ ºC.

– **Ortotermales:** T = Tma + 4 ºC o T = Ts + 2 ºC.

– **Hipertermales:** T > Tma + 4 ºC o T > Ts + 2 ºC.

Desde el punto de vista *hidroterapéutico* y en relación con la llamada ***Temperatura Indiferente del Organismo***, resulta de interés la clasificación que establece que las aguas mesotermales son aquellas con temperaturas entre 35 y 37 ºC, hipertermales (más de 37 ºC) e hipotermales (menos de 35 ºC) Con frecuencia se encuentran clasificadas las aguas, por su temperatura, como sigue en (Armijo- Valenzuela y San Martín, 1994)

– **Frías:** menos de 20 ºC.

– **Hipotermales:** entre 20 y 35 ºC.

– **Mesotermales:** entre 35 y 45 ºC.

– **Hipertermales:** de más de 45 y hasta 50 ºC.

Esta clasificación es considerada universal y resulta la más aceptada.

También ofrece considerable valor en terapéutica las clasificaciones basadas en los Valores de la Presión Osmótica o descenso crioscópico (Presión Osmótica de las aguas con relación a la de los fluidos orgánicos. Atendiendo a este criterio se establece la siguiente clasificación (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994)

– **Aguas hipotónicas:** ∆ inferior a -0.55 ºC.

– **Aguas isotónicas:** ∆ entre -0.55 y -0.58 ºC.

– **Aguas hipertónicas:** ∆ superior a -0.58 ºC.

Atendiendo a la mineralización global o mineralización cuantitativa, se han dividido las aguas minerales, atendiendo al residuo seco a 180 ºC, en: aguas oligominerales las de menos de 0,2 g/l; mediominerales las que contienen entre 0,2 y 1 g/l, y minerales si sobrepasan 1 g/l

Las clasificaciones de mayor aceptación en todo el mundo son las basadas en la mineralización predominante y especial que pueden contener las aguas. En todas ellas se considera la mineralización total, la predominante y también la especial, dándose carácter de predominante a aquellos gases, aniones o cationes que representan mas del 20 % de la masa iónica correspondiente, expresada en miliequivalentes (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994).

Siguiendo estas normas, que podemos considerar internacionales, podemos clasificar las aguas minerales como sigue:

– **Aguas con más de un gramo por litro de sustancias mineralizantes.**

1. **Sulfatadas**: con más de 1 g/l de sustancias mineralizantes, donde predomina el anión sulfato y están influidas fuertemente en sus propiedades terapéuticas por otros iones como sodio, magnesio, bicarbonato y cloruro.

2. **Cloruradas**: con más de 1 g/l de sustancias mineralizantes, donde el ion cloruro suele estar acompañado de sodio en proporción semejante. La composición de

este tipo de agua refleja un origen profundo y la presencia de mares pretéritos. La ocurrencia de fallas y grietas facilita su ascenso a la superficie.Se subdividen en: fuentes (mar de 50 g/l), medianas (entre 10 y 50 g/l) y débiles (menos de 10 g/l)

3. **Bicarbonatadas**: con más de 1 g/l de sustancia minerlizante, donde el ion bicarbonato es acompañado de calcio, magnesio, sodio, cloruro y otros. Estas aguas cuando poseen gran cantidad de ácidos libres (CO_2 mayor de 250 mg/L), también se denominan **carbónicas o carbogaseosas.**

– **Aguas con mineralización inferior a un gramo por litro.**

Se conocen como aguas oligominerales. En ellas la mineralización es inferior a 1 g/l, aunque pueden poseer abundante cantidad de los microelementos: cobalto, vanadio, molibdeno, silicio, fósforo, germanio, etc. Se admiten dos subgrupos, uno de débil mineralización (menos de 0.2 g/l) y otro de mediana mineralización (0.2-1 g/l), pero sin considerárseles factores mineralizantes especiales. En este último grupo, atendiendo a su temperatura, pueden admitirse dos grupos principales:

- **Acratopegas:** con menos de 20 °C.
- **Acratotermas:** con mas de 20 °C.

- **Aguas con componentes especiales reconocidos por su actividad biológica en determinadas proporciones**

Desde este punto de vista, se consideran también aguas minerales, aquellas que poseen determinados componentes de acción biológica reconocida, a partir de determinada concentración establecida en las normas: De acuerdo a la Norma Cubana de Agua Mineral (N.C 93-01-218-1995), estas se clasifican como sigue:

- Sufuradas o sulfhídricas: con más de 1 mg/l de sulfuro de hidrógeno (H_2S) o ion sulfhídrilo (SH^-). La proporción en que se encuentran estas dos especies depende del pH. A valores de pH inferiores de 7.5 prevalece el H_2S, mientras que a valores mayores es más abundante el SH^-.
- Carbogaseosas: con una cantidad de CO_2 superior a 250 mg/l.
- Silícicas: con una cantidad de SiO_2 superior a 50 mg/l.
- Arsénicas: con un contenido de As entre 0.2-0.3 mg/l.
- Bóricas: con un contenido de Ba superior a 4 mg/l.
- Fluóricas: con un contenido de F^- entre 1.0-2.0 mg/l.
- Brómicas: con un contenido de Br^- superior a 4 mg/l.
- Iodhídricas: con un contenido de I^- superior a 1 mg/l.
- Líticas: con un contenido de Li superior a 1 mg/l.
- Estróncicas: con un contenido de Sr superior a 10 mg/l.
- Báricas: con un contenido de Ba superior a 5 mg/l.
- Ferruginosas: con más de 5 g/l de sustancias mineralizantes, donde los iones de hierro se encuentran en su forma reducida y poseen una concentración superior a

5 g/l. Estas aguas se destacan por la apreciable coloración de la superficie de la roca por donde discurren.

- Radónicas: con contenidos de radón (Rn) mayor de 1.82 nCi/l

Grupos balneológicos de agua mineromedicinales

Algunos especialistas han propuesto clasificaciones de las aguas mineromedicinales atendiendo a sus acciones terapéuticas. (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994). Sin embargo, en muchos países se han establecido clasificaciones mixtas de aguas mineromedicinales, los cuales toman en cuenta tanto la composición química como las acciones terapéuticas de las mismas. (Tab. 11.4).

Tabla11.4. Propiedades terapéuticas atribuibles a diferentes tipos de agua.

TIPO DE AGUA	ACCIÓN TERAPÉUTICA
Sulfuradas	Antialérgicas, desintoxicantes, antiflogísticas, antirreumáticas.
Cloruradas	Anticatarrales, antinflamatorias
Sulfatadas	Colagogas, purgantes
Cálcicas	Antialérgicas, sedantes, antinflamatorias
Ferruginosas	Antianémicas y reconstituyentes
Radiactivas	Equilibradoras, sedantes
Oligométalicas	Diuréticas

En Francia, teniendo en cuenta las características de sus recursos naturales han sido clasificadas de las siguiente maneras (Tab. 11.5):

Tabla 11.5. Clasificación de las aguas en Francia según criterios terapéuticos.

GRUPOS	CARACTERÍSTICAS
Aguas Sulfuradas	Presencia de sulfuro y sulfuro de hidrogeno
Aguas Sulfatadas	El anión sulfato es predominante
Aguas Cloruradas	El anión cloruro es predominante
Aguas Bicarbonatadas	El anión bicarbonato es predominante
Aguas Oligominerales	Son ligeramente mineralizadas (menos de 1 g/l)

Siguiendo criterios de especialistas búlgaros y rusos así como del propio país, se han clasificados las aguas por grupos balneológicos. En el Atlas Nacional de Cuba aparecen los siguientes grupos balneológicos:

Metodología de investigaciones hidrogeológicas para la caracterización y evaluación de los recursos de aguas minerales

Se han desarrollado numerosos trabajos de tipo metodológico con el objetivo de caracterizar y evaluar los recursos de aguas minerales. Entre estos trabajos se pueden citar los siguientes: Goldberg y Yazvin; Frolov y Yazvin, 1969; Anonymous, 1975; 1981; Freze y Cherry, 1979; Shpak, 1980 y UNESCO/AHS,1983 (en Ford y Williams, 1989). De este corte metodológico, utilizando herramientas de la Geoquímica, se han realizado también algunos trabajos con el objetivo de caracterizar recursos termales (White, 1977; Fagundo et al, 1999).

Como objetivos generales de estos trabajos se pueden señalar los siguientes: prospección del recurso, caracterización, evaluación de su uso potencial, cálculo de reserva, captación y explotación.

Para satisfacer esos objetivos es necesario realizar un trabajo multidisciplinario con la participación de geólogos, hidrogeólogos, geomorfólogos, geoquímicos, geofísicos, químicos, entre otros. Por lo general, estos trabajos se realizan en dos etapas: una primera denominada de exploración orientativa y otra, más acabada, denominada de exploración detallada.

Con relación a las tareas que realiza los químicos e hidrogeoquímicos para caracterizar las aguas minerales se pueden señalar las siguientes:

1. Análisis de la información geológica e hidrogeológica existente (literatura científica, informes de Empresas Geológicas, Cartas Geológicas, etc.).
2. Muestreo, determinaciones de campo (temperatura, pH, Eh, O_2 disuelto, alcalinidad, CO_2, H_2S, etc.), toma y preservación de las muestras estables (otros gases, macro y micro sustituyentes), traslado de las muestras al laboratorio en el menor tiempo posible.
3. Procesamiento de datos hidroquímicos mediante métodos estadísticos univariados, bivariados y multivariados, así como métodos geoestadísticos.
4. Empleo de modelos hidrogeoquímicos y químico-físicos para determinar las características y tipos de recursos termales.
5. Determinación de las condiciones de las aguas, con respecto al equilibrio de los diferentes minerales constitutivos del material acuífero.
6. Elaboración de diagramas hidroquímicos, mapas de isocontenidos y otros mapas hidroquímicos.
7. Clasificación hidroquímica de las aguas presentes y determinación del origen de su composición química.
8. Empleo de geotermómetros para estimar la temperatura y profundidad de yacencia de los acuíferos profundos.
9. Estudio de la variación temporal de la composición química de las aguas mediante sistemas automatizados de control y mediciones y análisis químico sistemático.

Características químico-físicas y terapéutica de las aguas mineromedicinales

Aguas cloruradas

Constituyen un grupo importante de aguas mineromedicinales y se consideran como tales, las que poseen un RS o TSS superior a 1 g/l y el anión predominante, el Cl^-, es el único que posee una concentración superior al 20 % meq/l. Atendiendo a la clasificación hidroquímica de Kurlov se pueden subdividir en los siguientes tipos:

1) clorurada sódica.
2) clorurada cálcica.
3) clorurada magnésica.
4) clorurada mixta.
5) clorurada bicarbonatada sódica.
6) clorurada bicarbonatada cálcica.
7) clorurada bicarbonatada magnésica.
8) clorurada bicarbonatada mixta.
9) clorurada sulfatada sódica.
10) clorurada sulfatada cálcica.
11) clorurada sulfatada magnésica.
12) clorurada sulfatada mixta.

Nota: también se denominan mixtas cuando dos cationes poseen más de >20 %meq/l.

Las más comunes e importantes desde el punto de vista terapéutico son las cloruradas sódicas, cuya concentración debe ser de una magnitud proporcional (igual o superior) a 393 mg/l Cl^- (20 %meq/l) y 607 mg/l de Na^+, ya que los meq de Cl^- y Na^+ son 23 y 35.5 respectivamente.

Desde el punto de vista cuantitativo, según Dolore (en: Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994), estas aguas se subdividen en:

Fuertes: contienen más de 50 g/l de RSC o TSS.

Medias: contienen entre 10 y 50 g/l de RSC o TSS.

Débiles: contienen menos de 10 g/l de RSC o TSS.

Cazaux (en: Armijo-Valenzuela, 1994), establece dos grupos:

Altamente mineralizadas y frías

Baja mineraliazación y calientes

Shoeller ha considerado 6 grupos de aguas cloruradas atendiendo a su contenido en este anión.

Los hidrólogos alemanes denominan soles las aguas cloruradas sódicas con mineralización superior a 14 g/l (5.5 g/l de Na^{+} y 8.5 g/l de Cl^{-}).

Por su origen las aguas cloruradas pueden ser terrestres o marinas.

Las aguas cloruradas terrestres de elevada mineralización se originan por disolución de halita (NaCl), siendo este mineral más abundante en las rocas sedimentarias. En el caso de las aguas cloruradas sódicas hipertermales de baja mineralización, el origen suele ser profundo y por lo general, están relacionadas con la presencia de fallas o material volcánico. Las de alta concentración y temperaturas frías están relacionadas con antiguos mares atrapados (aguas connatas).

Las aguas cloruradas sódicas marinas, a diferencia de las terrestres, poseen una mineralización bastante estable, siendo su valor medio del orden de 35 g/l. Esta composición varía según la latitud, por el aporte de ríos, la dinámica de las corrientes marinas y otras causas. Así por ejemplo, en el Mar Báltico la mineralización es de 15 g/l mientras que en el Mar Caspio es de 400 g/l. Se acercan más a la media el mar del Océano Atlántico (32 g/l) y el del Mediterráneo (36 g/l).

Los componentes mayoritarios del agua de mar son: Cl^{-}, Na^{+}, SO_4^{2-}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, K^{+}, HCO_3^{-}, Br^{-}, siguiéndole en ese orden Sr^{2+}, I^{-}, F^{-} y SiO_2.

En la tabla 11.6 se presenta la composición de los componentes mayoritarios del agua de mar, reportada por varios investigadores.

Tabla 11.6. Composición química del agua de mar (meq/l)

Ion	Stumm and Morgan(1981)	Lloyd and Heathcote (1985)	Giménez (1994)	Boluda et al. (1997)	Drever (1988)	Fagundo et al (1999)
Cl	545.18	535.21	535.21	552.68	540.07	550.00
HCO_3	2.33	2.33	2.30	2.38	2.33	3.05
SO_4	56.50	56.25	56.45	58.96	56.46	60.00
Na	468.26	556.52	478.26	458.91	467.83	469.04
K	10.23	9.74	9.74	9.30	10.23	14.00
Ca	20.60	20.00	20.00	22.25	20.55	20.00
Mg	107.50	112.50	108.32	125.17	107.50	110.00

En la tabla 11.7 se muestran los componentes minoritarios presentes en el agua de mar.

Tabla 11.7. Composición química de los componentes minoritarios en el agua de mar (Drever, 1988)

Componente	(μg/kg) (1)		Componente	(μg/kg) (1)
F	1300		As	4
Br	67000		Se	0,2
I	60000		Ru	120
B	4500		Y	0,003
NO_3	5-2000		Zn	2
PO_4	1-50		Nb	0,01
O_2	100-6000		Mo	10
Corg (C)	300-2000		Ag	0,04
Sr	8800		Cd	0,05
Li	180		Sn	0,01
Be	0,0006		Sb	0,2
Ga	0,03		Cs	0,4
Sc	2		Ba	10
Ti	1		W	0,1
V	2		Au	0,003
Cr	0,3		Hg	0,03
Mn	0,2		Tl	0,01
Fe	2		Pb	0,03
Co	0,05		Bi	0,02
Ni	0,5		Rd	0,0000007
Cu	0,5		U	3,3
Zn	2		Ge	0,05
SiO_2	500-10000		Tierras raras	0,003 -0,00005

Aguas que contienen azufre como componente principal

En las aguas minerales el azufre puede encontrarse en diversas formas: sulfuro de hidrógeno (H_2S), sulfhidrato (HS^-) y sulfuros (S^{2-}) con valencia -2; azufre coloidal con valencia 0 y sulfatos, con valencia + 6.

El sulfuro de hidrógeno es un gas inflamable y venenoso, de olor característico a huevos podridos que se hace perceptible en el aire a la concentración de 10 μg/L. La máxima concentración tolerable es de 20 g/L, siendo extraordinariamente tóxico a concentraciones mayores.

El H_2S es un agente reductor y es oxidado a azufre según las siguientes ecuaciones de oxidación reducción:

H_2S (g) - $2e^-$ = S (s) + 2 H^+ (ac)   E = 0.141 vol (11.1)

HS^- (ac) - e^- = S (s) + H^+ (ac)   E = 0.478 vol (11.2)

S^{2-} (ac) - e^- = S (s)   E = 0.088 vol (11.3)

De estas ecuaciones se deduce que el sulfuro de hidrógeno se oxida fácilmente. En las aguas minerales los agentes oxidantes pueden ser el oxígeno del aire, el hierro férrico y los nitritos. La proporción en que los diferentes compuestos de azufre reducido, así como otros compuestos de azufre que se encuentran en las aguas dependerá de los valores de pH y del potencial redox (Eh) existente, tal como se aprecia en la siguiente figura.

Aguas sulfuradas

Las aguas sulfuradas o sulfhídricas, también denominadas incorrectamente como sulfurosas, son aquellas que poseen más de 1 mg/L de azufre bivalente. A pH <7 la especie predominante es H_2S (más común en las aguas minerales), entre 7 y 11 el $HS^{-,}$ y a pH > 11 el $S^{2-.}$

En las aguas sulfhídricas suele encontrarse materia orgánica soluble y materia organizada propia de una flora autotrofa, entre ellas algunas clases de algas que forman conglomerados lentos denominados "biogleas". También se encuentran microorganismos aerobios que consumen azufre, denominados "sulfurarias", las cuales son bacterias saprofíticas autotrofas.

Se distinguen varios tipos de aguas sulfhídricas, las que se denominan sulfurado sódicas, sulfurado cálcicas y sulfurado mixtas (sulfurado cloruradas, sulfurado arsenicales, etc.).

Las principales acciones terapéuticas de estas aguas son las siguientes: antirreumática, antialérgica, desintoxicante, antiflogística, antiinflamatoria y antiácida. Se utilizan en las siguientes afecciones: reumatológicas, de la piel, de las vías respiratorias y otorringolaringológicas, odonto-estomatológicas, procesos ginecológicos y otros. (San Martín y Armijo, 1994). La administración de estas aguas puede se pro vía oral, inhalatoria y tópica.

Aguas sulfatadas

Las aguas sulfatadas son aquellas que poseen una concentración mayor de 1 g/L de minerales totales disueltos, siendo el SO_4^{2-} el ion predominante. Si otros iones tales como el Cl^- o HCO_3^- están presentes en concentraciones superiores a 20 % meq/L, se denominan sulfatadas mixtas. Según los cationes más abundantes, pueden ser sulfatadas sódicas, magnésicas, cálcicas o mixtas.

Todas las aguas sulfatadas se comportan como purgantes, siendo esta acción más abundante en las sulfatadas sódicas y magnésicas que en las sulfatadas cálcicas. En las aguas sulfatadas en general, se destaca también la acción colagoga y en menor medida poseen acción hidrocolerética (San Martín y Armijo, 1994).

Las aguas sulfatadas cálcicas pueden utilizarse como diuréticas por su bajo contenido de sodio. También poseen efectos neurovegetativos y pueden utilizarse en diferentes cuadros alérgicos.

Las aguas sulfatadas mixtas (cloruradas o bicarbonatadas), son también colagogas, pero no suelen ser diuréticas. Se utilizan preferentemente en afecciones del aparato digestivo (gastritis, afecciones hepatobiliares, insuficiencias hepáticas, etc.).

La vía de administración puede ser oral o en forma de baños (tópica).

Aguas bicarbonatadas

Se consideran aguas bicarbonatadas, las que con un residuo seco superior a 1 g /L tienen como anión predominante el HCO_3^-. En dependencia del catión presente se denominan aguas bicarbonatadas sódicas, cálcicas o magnésicas. Si además del HCO_3^- están presentes Cl^- o SO_4^{2-} con concentraciones mayores de 20 meq / L se consideran bicarbonatadas mixtas.

Por lo genera estas aguas poseen un pH neutro o ligeramente ácido, cuando contienen relativamente altas cantidades de CO_2, abundante en muchas de estas aguas. Cuando este contenido gaseoso es elevado se denominan entonces carbogaseosas.

Las aguas bicarbonatadas sódicas son por lo general hipertermales por su origen profundo, mientras que las cálcicas, magnésicas y mixtas frías suelen ser más superficiales y alcanzan su mineralización en su interacción con rocas sedimentarias.

Aguas bicarbonatadas sódicas

La acción principal de estas aguas es de tipo digestivo. Se utilizan fundamentalmente en bebidas, en tomas de 100 a 200 ml antes del desayuno, almuerzo y comida, hasta alcanzar una dosis total de 1000 a1500 ml por día.

En general, estas aguas se comportan como antiácidas, actuando como neutralizantes de la acidez gástrica y por su poder buffer también favorecen la acción de los fermentos pancreáticos y el poder saponificante de la bilis. Poseen además acción colecistocinética. Son favorables para el tratamiento de los trastornos hepato-pancreáticos.

Su acción alcalinizante de la orina puede favorecer la eliminación de sedimentos y pequeños cálculos uréticos, también poseen acción beneficiosa en las alteraciones intestinales, tales como procesos dispépticos, alteraciones del tono y motilidad (Armijo, 1994).

Aguas bicarbonatadas cálcicas

En estas aguas el contenido de HCO_3^- suele ser bajo debido a la escasa solubilidad del $CaCO_3$ y en general, suelen ser de baja mineralización, mediana alcalinidad y escaso poder tapón.

Administradas por vía oral se comportan como antiácidas en el estómago, aunque con un menor poder neutralizante de la acción gástrica. En el intestino los iones calcio y magnesio son adsorbidos y localmente ejercen efectos sedantes y antisecretores.; en el hígado pueden facilitar la salida de la bilis al intestino; sobre la sangre son alcalinizantes; sobre el sistema neurovegetativo se comportan como ligeramente depresoras.

Estas aguas se utilizan fundamentalmente como aguas de mesa por ser de agradable ingestión y facilitar las funciones digestivas. Son también utilizadas en determinadas alteraciones metabólicas, en particular diabéticas, procesos gastroentéricos, colitis, afecciones dispépticas y como cura de diuresis en inflamación de las vías urinarias, calculosis, etc. (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994, 1994).

Aguas bicarbonatadas mixtas

Se trata de aguas bicarbonatadas que contienen más de un catión con concentraciones superiores a 20 % meq/L.

Las aguas frías de este tipo, con un contenido relativamente alto de CO_2, se utilizan preferentemente en las afecciones digestivas, hepáticas y renales, empleándose las hipertermales en procesos osteoarticulares, reumatismos crónicos, etc. Estas aguas se comportan como antiflogísticas y anticatarrales, pudiéndose utilizar por vía oral o tópica (Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994, 1994).

Aguas bicarbonatadas sulfatadas

Al ser el bicarbonato y el sulfato los aniones más abundantes en estas aguas (más de 20 % meq/L), su acción está determinada por las características terapéuticas de ambos aniones. Da ahí que estas aguas, administradas por vía oral, producen en el estómago una acción semejante a la ejercida por las aguas alcalinas (menos intensa debido a su menor alcalinidad) y posean acción neutralizante frente a la acidez gástrica y la actividad péptica (Armijo, 1994). Debido a esas acciones, son utilizadas como aguas de bebida para procesos dispépticos, colecistitis crónicas, discinesias biliares, etc.

Aguas bicarbonatadas cloruradas

Debido al carácter contrario de las acciones del bicarbonato y el cloruro, estas aguas poseerán acciones terapéutica propias en dependencia del contenido relativo de ambos iones. Administradas por vía oral producen efectos colagogos y facilitan la

excreción de colesterol y ácidos biliares. Las que poseen altas temperaturas pueden utilizarse por vía tópica (duchas o chorros y son favorables en afecciones reumáticas, postraumáticas, etc.

Aguas carbónicas

Estas aguas se denominan también carbogaseosas o aciduladas. Se caracterizan por poseer elevados contenidos de $CO_{2.,}$ el cual debe sobrepasar cierto límite De acuerdo a algunos especialistas esa concentración debe ser mayor de 1 g/L (Salzuflen, 1958; en: Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994). En el Código Alimentario Español se considera ese límite 250 mg/L.

El CO_2 libre le confiere a las aguas minerales un peculiar sabor "ácido" y su temperatura es por lo general baja, ya que si esta es elevada se escapa a la atmósfera con facilidad y el agua no alcanza tan alta concentración.

Las aguas bicarbonatadas carbogaseosas se utilizan principalmente como "aguas de mesa", las cuales son ingeridas con las comidas, estimulando las mucosas conque hacen contacto. En el estómago excita la secreción de jugo gástrico, estimula la motilidad y produce vasodilatación. En los primeros sectores del intestino producen también una acción estimulante del peristaltilsmo y secreción, falcilitando la salida de bilis del mismo. Con fines terapéuticos se utilizan en dispepsias hipoclorhídricas y en cuadros de hipotenia gástrica Armijo-Valenzuela y San Martín, 1994).

En baños, estas aguas pueden utilizarse cuando la concentración de CO_2 mínimas de 300 mg/l (por lo general estas fuentes poseen concentraciones del orden de 1 g/L o más). En algunos sitios se suele añadir CO_2 industrial en concentraciones de hasta 3 g/L. Por la acción de los baños carbogaseosos sobre el organismo se estimulan de los receptores cutáneos, produciéndose un descenso de la temperatura alrededor de 33 ºC. Este hecho produce vasodilatación y descenso de la temperatura corporal.

La acción de las aguas carbogaseosas por vía tópica es dependiente del contenido de gas y de la temperatura del baño. Los baños hipergaseados de 28-32 ºC hipertensores, mientras isotérmicos ligeramente gaseados son hipertensores, acción que se acentúa si la temperatura se eleva de 35 a 38 ºC.

Los baños carbogaseosos también ejercen acción diurética y la vasodilatación a nivel renal, lo cual produce mejoría de la circulación general. Se emplean en la cura de la arteriopatías obliterantes y con menor relevancia se han obtenido efectos favorables en el tratamiento de procesos ateromatosos periféricos y en la insuficiencia vascular cerebral. También han sido útiles estos baños en casos de hipertensión arterial y de alterosclerosis moderada; así como en tratamiento de manifestaciones reumáticas, alteraciones metabólicas (gota), dismenorreas, salpingitis y diversas ginecopatías. En todos estos últimos casos se requiere que la temperatura del agua se encuentre por encima de 37 ºC. Por el contrario, los baños por debajo de 33 ºC pueden utilizarse en el tratamiento de hipertensión arterial, estados de depresión nerviosa, diabetes, etc.

Aguas ferruginosas

Son aguas minerales que contienen hierro en una concentración superior a la mínima establecida en las normas y regulaciones. En algunos casos este límite es de 1 mg/ mientras que en otros casos alcanza hasta 10 mg/. Estas aguas son fundamentalmente bicarbonatadas o sulfatadas.

Las aguas minerales ferruginosas bicarbonatadas tienen un pH cercano a 7, son frías y su transparencia se suele perder por la pérdida del CO_2, lo cual favorece la oxidación del Fe^{2+} a Fe^{3+} que es más insoluble y precipita. Las aguas sulfatadas son ácidas y suelen contener mayor cantidad de hierro y arsénico.

La acción terapéutica más destacada en estas aguas está asociada a su contenido de hierro. En el intestino delgado (principalmente en el duodeno), el ion ferroso disuelto en las aguas es adsorbido y pasa a la sangre, en donde se une a la trasferrina que lo transporta en forma férrica a la medula ósea para que sea incorporado a la hemoglobulina. Otros componentes presentes en este tipo de agua, tales como cobre, manganeso, cobalto, arsénico, etc., también le confieren a ésta propiedades favorables.

La administración de estas aguas puede ser por vía oral o a través de baños. En el primer caso, benefician a las personas con estados anémicos debidos a un insuficiente aporte de hierro o mayor exigencia orgánica; así como a estados anémicos debido a deficiente absorción del hierro por el aparato digestivo. En estos casos el tratamiento balneario puede ser complementado con la terpéutica medicamentosa.

Las aguas ferruginosas, especialmente las arsenicales, se utilizan también en balneación para el tratamiento de afecciones cutáneas.

Aguas oligominerales

Se trata de aguas de baja mineralización que pueden ser frías o calientes y que se caracterizan por presentar un gran número de iones. Entre los cationes se destacan: sodio, calcio, magnesio, potasio, manganeso, hierro, cobre, cinc, etc., y entre los aniones: cloruro, sulfato, bicarbonato, fluoruro, bromuro, yoduro, etc. Por sus propiedades terapéuticas, las que poseen una temperatura superior a 35 ºC suelen utilizarse en aplicaciones tópicas, en el tratamiento de afecciones reumáticas y procesos del aparato locomotor que requieren de rehabilitación hidroterapia. Las aguas que poseen temperaturas más bajas que ese límite se utilizan preferentemente por vía oral, como diuréticas y aguas de mesa (San Martín y Armijo, 1994).

Agua mineral envasada

Otro concepto que se define también en las normas es el de agua de bebida envasada (NC 2: 1996). En dichas normas se definen los distintos tipos de agua destinadas para estos fines; así como los requisitos para su manipulación, elaboración, circulación y comercialización. La Norma Cubana de Agua de Bebida Envasada establece los siguientes tipos:

Agua mineral natural. Agua que se diferencia claramente del agua potable y que se caracteriza por su contenido en determinadas sales minerales y sus proporciones relativas, así como la presencia de elementos traza o de otros constituyentes útiles para el metabolismo humano, se obtiene directamente de fuentes naturales o perforadas de aguas subterráneas procedentes de estratos acuíferos. Su composición y la estabilidad de su flujo y temperatura son constantes, teniendo en cuenta los ciclos de las fluctuaciones naturales y se capta en condiciones que garantizan la pureza microbiológica original.

Agua mineral natural carbonatada naturalmente. Agua mineral natural que, después de un posible tratamiento de reposición de CO_2 libre y del envasado, contiene la misma cantidad de CO_2 original que al surgir de la fuente de agua mineral, teniendo en cuenta la tolerancia técnica normal.

Agua mineral natural no carbonatada. Agua mineral natural que por su naturaleza y después de un posible tratamiento y de su envasado, no contiene CO_2 libre en una medida que no exceda la cantidad necesaria para mantener presente los iones HCO_3^- disueltos en agua.

Agua mineral natural descarbonatada y agua mineral natural reforzada con dióxido de carbono en la fuente. Agua mineral que, después de un posible tratamiento y de su envasado, no tiene el mismo contenido de CO_2 que surgir de la fuente.

Agua mineral natural carbonatada. Agua mineral natural que, después de un posible tratamiento y de su envasado, se ha hecho efervescente mediante la adición de CO_2 no procedente de la fuente.

Agua mineral medicinal. Agua que por su composición y características propias puede ser utilizada con fines terapéuticos, desde el área de emergencia hasta el lugar de utilización, dada sus propiedades curativas demostradas por analogía de similares tipos de aguas existentes, por experiencia local, por estudios correspondientes o mediante ensayos clínicos y evolución de procesos específicos o de experiencia médica comprobada, y conservar después de ser envasada sus efectos beneficiosos para la salud humana.

Agua de manantial. Agua que emerge espontáneamente a la superficie de la tierra con un caudal determinado por el ciclo hidrológico después de ser captada mediante labores practicadas para su explotación. No posee las propiedades del agua mineral.

Agua natural. Agua que a diferencia de la de manantial se capta mediante la perforación de pozo.

Requisitos de la calidad hidroquímica y sanitaria de las aguas minerales envasadas

La calidad de las aguas minerales envasadas se controla mediante una serie de requisitos físicos, químicos y sanitarios, los cuales se establecen en las normas. De acuerdo a la NC 2: 1996, las aguas deben poseer las características que se indican en la tabla 11.8.

Tabla 11.8. Requisitos de composición y calidad de las aguas minerales envasadas

Requisitos organolépticos	
Indicador de calidad	**Evaluación**
Olor	Característico, libre de olores extraños
Sabor	Característico, libre de sabores extraños
Color	Incoloro
Aspecto	Límpido
Límite de determinadas sustancias	
Sustancia	**Valor máximo permisible en mg/l (ppm)**
Cobre	1
Manganeso	2
Cinc	5
Borato	30 (calculado como H_3BO_3)
Materia orgánica	3 (calculada como O_2)
Arsénico	0,05
Bario	1
Cadmio	0,01
Cromo	0,05 (calculado como Cr total)
Plomo	0,05
Mercurio	0,001
Selenio	0,01
Fluoruro	2 (calculado como F^-)
Nitrato	45 (calculado como NO_3^-)
Sulfuro	0,05 (calculado como H_2S)

Con relación a los contaminantes, la referida norma establece los requerimientos que se presentan en la tabla 11.9.

Tabla 11.9. Requerimientos de las aguas minerales envasadas de acuerdo a la NC 2: 1996.

Contaminante	Límite máximo de detección
Compuestos fenólicos	No deberá ser evidente
Agentes tensoactivos	No deberá ser evidente
Aceite mineral	No deberá ser evidente
Hidrocarburos aromáticos polinucleares	No deberá ser evidente
Cianuro	0,01 mg/l (calculado como CN^-)
Nitritos	0,005 mg/l (calculado como NO_2^-)

Requisitos microbiológicos

El agua de bebida deberá poseer una calidad tal que no represente un riesgo para la salud del consumidor. Los requisitos microbiológicos establecidos en la Norma Cubana de Agua de Bebida Envasada se muestra en la tabla 11.10.

Tabla 11.10. Requerimientos microbiológicos establecidos en la NC 2-1996

Conteo total de microorganismos Heterótrofos		100 UFC/ml (mínimo), 10000 100 UFC/ml (máximo)
Microorganismos específicos	Técnicas de tubos múltiples	Técnicas de filtración por membrana
Coliformes	< 2,2 NMP/100ml	0 UFC/ml
Estreptococos fecales	< 2,2 NMP/100ml	0 UFC/ml
Pseudomonas aeruginosa	< 2,2 NMP/100ml	0 UFC/ml
Bacterias anaerobias Espuruladas, Reductoras de sulfato	< 2,2 NMP/100ml	0 UFC/ml

HIDROGEOQUÍMICA

Capítulo 12. Hidrología Isotópica

Hidrología Isotópica Ambiental

La Hidrología Isotópica es una especialidad de la Hidrología que se ocupa de la aplicación de las técnicas isotópicas en los estudios hidrológicos. Puede dividirse en Hidrología Isotópica Ambiental e Hidrología Isotópica Artificial (Bradley et al, 1972).

La Hidrología Isotópica Ambiental toma como base las regularidades geoquímicas que presentan los isótopos en las aguas superficiales y subterráneas debido a los procesos naturales. El empleo de estos isótopos se basa en la observación e interpretación de sus variaciones en la naturaleza y la aplicación de esos conocimientos en los problemas hidrológicos.

La Hidrología Isotópica Artificial hace uso de los isótopos radiactivos artificiales mediante su inyección en un punto definido del sistema investigado y el seguimiento de la evolución de su concentración en el tiempo y el espacio de la cuenca o acuífero. Mediante estas técnicas se puede obtener una buena descripción del sistema hidrológico estudiado.

Las técnicas isotópicas han sido utilizadas para resolver entre otros los siguientes problemas: identificación del origen de las aguas subterráneas; determinación de la edad del agua (tiempo de residencia del agua en el acuífero); determinación de la dirección y velocidad del flujo; posibles interconexiones entre diferentes acuíferos y entre éstos y ríos o lagos, así como determinación de la porosidad, trasmisividad y dispersividad locales en un acuífero.

La Hidrología Isotópica Ambiental puede utilizar tanto los isótopos estables como los radioisótopos. Los isótopos estables utilizados para los propósitos hidrológicos son: ^{1}H y ^{2}H (D); ^{12}C y ^{13}C; ^{16}O y ^{18}O, ^{14}N y ^{15}N y ^{32}S y ^{34}S. Los isótopos ambientales radiactivos son: ^{3}H (T); ^{14}C y ^{32}Si.

La relación de los isótopos estables de los compuestos naturales puede cambiar como consecuencia de su evolución histórica y de los procesos del medio ambiente en que dichos compuestos han participado. Los isótopos ambientales radiactivos que se encuentran en la naturaleza, han sido producidos por interacción de las radiaciones cósmicas con la atmósfera y por el hombre mediante explosiones nucleares. Estos últimos se dispersan por la atmósfera e intervienen en el ciclo hidrológico a través de las precipitaciones, siendo entonces regulados por los procesos naturales.

Ley de caída de la radiactividad

Los radioisótopos sufren transformaciones por emisión de radiaciones hasta alcanzar una forma estable. La actividad del radioisótopo va disminuyendo en forma exponencial según la ecuación: $N = Noe^{-\lambda t}$, donde:
N: número de átomos radioactivos presentes en el tiempo t
N_0: número de átomos radioactivos presentes al comienzo
λ:constante de caída

La velocidad de caída es única para cada radioisótopo que se describe por el tiempo de vida medio $t_{1/2}$, que es el tiempo requerido para que la radioactividad del isótopo disminuya hasta la mitad. Las unidades prácticas utilizadas en la Hidrología para medir la radioactividad son:

Curie (Ci) = $3.70.10^{10}$ desintegraciones por segundo (d.p.s.) aproximadamente $2.22.10^{12}$ desintegraciones por minuto (d.p.m.).

Mili Curie (mCi)= $2.22.10^{9}$ d.p.m.

Micro Curie (µCi)= $2.22.10^{6}$ d.p.m.

Pico Curie (pCi)= 2.22 d.p.m.

***Tipo de radiaciones**:*

Alfa (α): Partícula positiva de núcleo de Helio.
Beta (β): Electrones que viajan a la velocidad de la luz.
Gamma (γ): Radiaciones electromagnéticas similares a los rayos X.

Expresión de la composición de isótopos estables

La composición de isótopos estables en una muestra de agua se expresa en términos de desviación por mil de la relación isotópica de una sustancia de referencia. En el caso del hidrógeno y el oxígeno, el estándar de referencia (Craig, 1961) se denomina SMOG (Standard Medio de Agua Oceánica) y se expresa por

$$\delta = \frac{R - Rmuestra}{Rsmog} 10^{-3}‰ \quad (12.1)$$

Donde R = D/H ó $^{18}O/^{16}O$
Así, una muestra, el $\delta\ ^{18}O$ = +5 (ó -5) tiene un contenido de ^{18}O 5 ‰ por encima (o por de bajo) que el agua oceánica media.

Para determinación de las radiaciones isotópicas del oxígeno, el hidrógeno u otro elemento de interés, es necesario preparar la muestra en una línea de vacío específica para cada caso y determinar la relación de isótopos estables mediante Espectrometría de Masas con doble sistema de introducción de muestra y doble

sistema de colección (en uno de los sistemas se introduce la muestra y en el otro el estándar).

Variación Isotópica

La diferencia de masa entre isótopos de un mismo elemento produce diferencias en sus propiedades físicas y químicas. Cuando un agua cambia su estado por evaporación o condensación tiene lugar un fraccionamiento isotópico porque los componentes isotópicos del agua $HD^{18}O$ y $H_2{}^{18}O$ tiene una presión de vapor más baja que $H_2{}^{16}O$ (ésta última molécula es más volátil que las anteriores). De ese modo, el vapor de agua producido por evaporación oceánica sufre una disminución de alrededor de 12-15 ‰ en ^{18}O y 80-120 ‰ en D con respecto al agua oceánica.

La disminución de la concentración de los isótopos estables del oxígeno y el hidrógeno depende de la presión de vapor de la relación correspondiente, la velocidad de evaporación, el intercambio de vapor de agua y de la condensación presente en el aire. Cuando el aire marino húmedo se enfría, la composición de la primera precipitación que condensa es relativamente más parecida al agua superficial de la cual ella deriva y las precipitaciones de la última etapa poseen menos isótopos pesados que el SMOG. También esta disminución de isótopos pesados es mayor mientras más continental sea la localización.

El fraccionamiento es particularmente dependiente de la temperatura. A temperaturas más bajas menor es la concentración de isótopos pesados. Este efecto produce también diferencias respecto a la latitud, de modo que existen correlaciones entre la variación de la composición isotópica y la latitud y la altura de la superficie de la tierra. Así, las precipitaciones en las altas montañas poseen menos isótopos pesados que las precipitaciones en tierras bajas. El análisis de las relaciones isotópicas en las precipitaciones muestran una correlación lineal del tipo: $\delta D = 8 \delta ^{18}O + 10$. En las aguas superficiales sujetas a evaporación ocurre una disminución de la pendiente.

Composición isotópica en aguas subterráneas

Cuando las precipitaciones se infiltran y alimentan las aguas subterráneas, la mezcla en la zona no saturada del acuífero suaviza la variación isotópica, de modo que el agua adquiere una composición que se corresponde con la composición isotópica media de la infiltración en el área, aunque se pueden producir algunas diferencias debido al hecho de que no toda la precipitación anual se infiltra en igual proporción. Por ejemplo, a la temperatura de un determinado sitio continental, las precipitaciones del verano o el invierno se re-evaporan parcial o totalmente desde el suelo antes de que tenga lugar la infiltración.

En el acuífero, la composición isotópica del agua no sufre un cambio ulterior a menos que se produzcan intercambio con el oxígeno de las rocas. Estos procesos de

intercambio son por lo general muy pequeños a la temperatura normal del acuífero y sólo notable en el caso de las aguas termales (Craig, 1961).

La composición isotópica de las aguas subterráneas, se relaciona entonces con la de las precipitaciones en la región de recarga del acuífero en el tiempo en que ésta ocurre. El agua subterránea puede tener un origen antiguo, del orden de varios miles o decenas de miles de años y las condiciones climáticas de la región en el tiempo de la recarga puede ser diferente a la actual.

Las aguas subterráneas pueden ser recargadas solamente por aportes procedentes de aguas superficiales, tales como agua de ríos o lagos o por infiltración vertical de aguas estancadas. En este caso las aguas subterráneas reflejan la composición isotópica media de los ríos o los lagos en lugar de la composición de las precipitaciones locales. Los ríos pueden colectar aguas que se originan de precipitaciones ocurridas en diferentes áreas, por ejemplo en regiones montañosas su contenido isotópico debe ser más bajo que las precipitaciones en zonas llanas debido al efecto de altitud.

En el caso de lagos o embalses las aguas pueden encontrarse considerablemente enriquecidas en isótopos pesados debido a la evaporación. Este enriquecimiento puede estar limitado por el intercambio con la humedad atmosférica, de modo que la magnitud del mismo es mayor cuando la evaporación es más intensa, tal como ocurre en los lagos cerrados de las regiones áridas.

Isótopos radiactivos producidos en la atmósfera

El tritio en el ciclo hidrológico

El tritio (^3H) es el isótopo radiactivo del hidrógeno. Posee masa 3, emite una radiación β de energía máxima E = 18.1 KeV y posee tiempo de vida medio $t_{1/2}$ = 12.26 años. Se produce tanto por procesos naturales como por la actividad del hombre. En forma natural se origina por acción de los rayos cósmicos con el nitrógeno y el oxígeno de la atmósfera superior a la velocidad de 0.25 átomos/cm^2 /seg. La mayor cantidad de tritio liberado en la atmósfera tuvo lugar durante los ensayos nucleares a partir de 1953 y en menor cantidad es liberado por la actividad de la industria nuclear.

El contenido de tritio en las aguas naturales se expresa en Unidades de Tritio (U. T.) = 1 átomo de tritio por 10^{18} átomos de hidrógenos, equivalente a 7.2 dpm/litro agua ó 3.2 pCi/litro.

El contenido de tritio en las precipitaciones anteriores a 1952, en que tuvieron lugar los primeros ensayos nucleares, era del orden 10 U.T. A partir de 1952 ese contenido se elevó considerablemente hasta alcanzar 10000 U.T. durante los ensayos nucleares de 1961-1962. A partir de la moratoria establecida en 1968 el contenido de tritio atmosférico disminuyó.

Variabilidad del tritio en la naturaleza

La ocurrencia del tritio en las precipitaciones permite su utilización como marcador en el ciclo hidrológico. Su contenido varía según se encuentre en las aguas oceánicas, superficiales o subterráneas. Para su evaluación es necesario tener información de su concentración en las precipitaciones en el área de estudio. La concentración de ^{3}H en las precipitaciones que ocurren en un lugar determinado varía con la estación, siendo mayor al final de la primavera y durante el verano. Se ha visto también, que la concentración es mayor en los continentes que en los océanos y en el hemisferio norte respecto al hemisferio sur.

El tritio en las aguas subterráneas

El contenido de tritio de las precipitaciones es utilizado como referencia para estudiar el tiempo de resistencia del agua en el medio subterráneo y el origen de ésta última, ya que al infiltrarse el agua de lluvia cesa su equilibrio con la atmósfera exterior y su contenido va disminuyendo según la ley de caída experimental de los isótopos radiactivos. Tomemos un ejemplo reportado por Bradley et al. (1972) donde se aprecia la información que brinda el análisis del contenido de tritio en las aguas:

Información que aporta el contenido de ^{3}H en el agua subterránea

< 3 U. T. Se trata de un agua vieja cuya recarga ocurrió hace más de 20 años (respecto a 1972), típico de los acuíferos confinados. Los acuíferos freáticos pueden poseer bajos contenido de tritio debido a: a) muy ligera infiltración (regiones áridas o semiáridas); b) largo período de percolación (baja trasmisividad, gran profundidad del nivel freático; estratificación de edades de agua por debajo del nivel freático).

3 - 20 U.T. Se encuentra presente una pequeña cantidad de tritio de origen termonuclear lo cual indica que el agua de recarga procede fundamentalmente del primer período de los ensayos nucleares (1954-1961).

20 U.T. Aguas de origen reciente.

Muestreo y análisis del tritio

La baja energía de las radiaciones β emitidas por el ^{3}H y los relativamente bajos niveles de concentración de las aguas subterráneas requiere del empleo de equipos de medición muy sensibles en laboratorios especializados. Por lo general es necesario realizar un proceso de enriquecimiento. Los procesos más utilizados son los de electrólisis o difusión térmica y las mediciones se realizan mediante contadores de centelleo líquido.

Isótopos de carbono en el ciclo hidrológico

El carbono 14 (^{14}C) es un isótopo radiactivo del carbono que emite radiaciones β con una energía máxima (E_{max} = 156 KeV) y posee un tiempo de vida media $t_{1/2}$ = 5730 años. Al igual que el tritio, se produce en la atmósfera superior por acción de los rayos cósmicos (neutrones), los cuales reaccionan con el nitrógeno. El carbono es oxidado a $^{14}CO_2$ y mezclado con CO_2 atmosférico. Los ensayos nucleares han añadido una considerable concentración de este isótopo en la atmósfera.

Variabilidad del carbono en la naturaleza

La relación de ^{14}C respecto al ^{12}C es constante en la materia viva que usa CO_2 en el ciclo vital y en sustancias como el agua que toma el CO_2 atmosférico y lo incorpora a su composición iónica a través del equilibrio de los carbonatos. Su composición es expresada como contenido de ^{14}C moderno, tomándose como referencia el año 1950. El contenido de ^{14}C moderno permanece constante tanto tiempo como el material permanece en equilibrio con la reserva atmosférica, pero disminuye cuando deja de tener contacto con la misma, tal como sucede con el agua cuando alcanza la zona de aireación. A partir de ese momento la concentración de ^{14}C decrece de acuerdo a la ley de caída exponencial y ese contenido es una medida del tiempo transcurrido desde que el agua alcanzó la zona no saturada del acuífero. A partir de 1953, debido a las detonaciones nucleares, una considerable cantidad de ^{14}C se ha añadido a la reserva atmosférica, de modo que actualmente el nivel de ^{14}C es mucho mayor que el "moderno".

Bases de la datación de carbono-14 en las aguas subterráneas

Para calcular el tiempo de residencia del agua en un acuífero mediante ^{14}C es necesario tener en cuenta las diferentes formas químicas del carbono en las aguas subterráneas y las diferentes interacciones que tienen lugar en ese medio. El carbono está presente en e agua subterránea en forma de CO_2 disuelto, HCO_3^- y CO_3^{2-} y la concentración relativa de éstos depende del pH. A valores de pH normalmente presentes en las aguas subterráneas (6 - 7) esta última es muy escasa, siendo necesario considerar sólo las dos primeras.

El contenido de CO_2 atmosférico incorporado directamente de la atmósfera es relativamente pequeño, menos 1.2 mmoles/litro. La mayor parte del CO_2 es de origen biogénico; en el proceso de respiración y descomposición de las plantas se produce una cantidad apreciable de CO_2, el cual es arrastrado por las precipitaciones y se infiltra en la zona no saturada del acuífero donde interactúa con los carbonatos formando así una cantidad considerable de HCO_3^- que no es de origen biogénico.

Estas reacciones pueden representarse mediante una serie de ecuaciones químicas:

$$CO_2 (g) \Leftrightarrow CO_2 (ac) \quad (12.2)$$

$$CO_2 (ac) + H_2O (l) \Leftrightarrow H_2CO_3 (ac) \quad (12.3)$$

$$H_2CO_3 (ac) \Leftrightarrow HCO_3^- (ac) + H^+ (ac) \quad (12.4)$$

$$HCO_3^- (ac) \Leftrightarrow CO_3^{2-} (ac) + H^+ (ac) \quad (12.5)$$

$$\underset{\text{Calcita}}{CaCO_3 (s)} + H^+ (ac) \Leftrightarrow HCO_3^- (ac) + Ca^{2+} (ac) \quad (12.6)$$

Sin embargo, el carbono oxigenado a partir de las calizas en forma de calcita ($CaCO_3$) no contiene por lo general ^{14}C, de modo que el agua que llega al nivel freático contiene carbono disuelto en forma de CO_2 (H_2CO_3), HCO_3^- y CO_3^{2-}, con un contenido de ^{14}C inferior al contenido de carbono presente en el CO_2 atmosférico y el carbono biogénico. Por lo general el contenido de ^{14}C en el agua subterránea varía entre 50 a 90 % del contenido de carbono-14 "moderno" en el material vivo.

Estas consideraciones se toman en cuenta en los cálculos de la concentración de carbono-14 de las aguas subterráneas, para lo cual se han elaborado algoritmos matemáticos. Algunos métodos toman en consideración las relaciones $^{13}C/^{12}C$ del CO_2 biogénico y de los carbonatos (la abundancia media de ^{12}C = 98.9 % y de ^{13}C 1.1%). El contenido de ^{13}C se determina por espectrometría de masas y se expresa en $\delta\ ^{13}C$ %o a partir de un estándar isotópico de referencia denominado PDB (Craig 1961)

Muestreo y análisis del carbono-14

El análisis de ^{14}C presenta una dificultad similar al del ^{3}H debido al bajo nivel de energía y concentración. Se requieren alrededor de 3-4 g de carbono. Como el agua subterránea contiene alrededor de 3.5 mmol/litro, es necesario una muestra de alrededor de 100 litros. Debido a la dificultad de trasladar tal volumen de agua, el método más usual consiste en precipitar el carbono en forma de carbonato mediante $BaCl_2$ en una botella plástica que posee un embudo, previo ajuste del pH (pH = 9) para convertir todo el HCO_3^- en CO_3^{2-}. Por lo general se añade también un agente coagulante para facilitar la aglomeración y rápido asentamiento del precipitado. Esta precipitación debe ser completa para evitar el efecto de fraccionamiento.

El precipitado se recoge en un frasco plástico de 1 litro y se traslada al laboratorio donde se transforma en CO_2 mediante un ácido fuerte. Este gas es transformado en acetileno con hidruro de litio en una línea de vacío y finalmente transformado en benceno, determinándose la actividad de ^{14}C mediante un Espectrómetro de Centelleo Líquido.

Silicio-32

La vida media del ^{32}Si es de aproximadamente 600 años. Llena el lapso entre 5568 años de ^{14}C y 12.26 años de ^{3}H, lo cual le confiere una aplicación potencial para propósitos hidrológicos. El silicio-32 es un isótopo radiactivo producido por los rayos cósmicos. Por descomposición del argón en la atmósfera superior es oxidado a $^{32}SiO_2$ incorporándose al ciclo hidrológico a través de las precipitaciones. Debido a su baja actividad en las aguas (menos de 0.03 d.p.m./t) se requiere gran cantidad de muestra para su análisis, del orden de 1-5 t.

Otros isótopos radiactivos presentes en las rocas y las aguas naturales

Numerosos radioisótopos están presentes en cantidades trazar en las rocas y minerales de la tierra, entre ellos los denominados isótopos primarios ^{40}K, ^{87}Rb, ^{232}Th, ^{235}U y ^{238}U. Mediante estos isótopos se ha establecido la edad del planeta. Algunos de sus productos de desintegración son también radiactivos. Los productos hijos de mayor interés en la hidrología son ^{222}Rn y ^{226}Ra. En el proceso de los mismos desintegración se originan partículas α, por lo que una cantidad apreciable de He es también liberado. La mayor aplicación de estos isótopos en estudios hidrogeológicos se relaciona con el uso del agua en el abasto público, pues se han detectado algunas fuentes contaminadas por el hombre que presentan concentraciones que exceden a los máximos permisibles en las normas de potabilidad.

Radón

El Radón es un gas noble que posee 12 isótopos de corta vida media, siendo el más importante el ^{222}Rn con un $t_{1/2}$ = 3.8 años. Este gas se produce por desintegración del ^{226}Ra presente en las rocas.

Debido al lento movimiento de las aguas subterráneas y al corto tiempo de vida media del radón, se establece un equilibrio entre éste y el radio presente en las rocas locales, y en contacto con la atmósfera el gas se escapa gradualmente. Este comportamiento ha permitido su utilización para localizar puntos de descarga de aguas subterráneas en arroyos, fugas a lo largo de las fallas desde sitios profundos con alta concentración de Rn, etc. La variación de este gas en las lluvias ha permitido establecer el origen de las precipitaciones en algunas localidades. Por ejemplo, en la India se determinó que las lluvias monzónicas no procedían del océano Indico como se pensaba, sino del Mediterráneo. El contenido de Rn en aguas subterráneas normales es del orden de 1.0^{-7} a 3.10^{-5} µCi/ml. Los valores máximos encontrados están entre 5.10^{-5} a 4.10^{-4} [5] µCi/ml.,

Ejemplos de aplicación de isótopos estables

Interconexión entre lagos y aguas subterráneas

El oxígeno-18 fue utilizado para determinar si el lago Bracciano (Italia Central) recargaba al acuífero freático situado entre 15 - 20 m por debajo de la superficie del lago. Los análisis de un gran número de muestras demostró que la composición isotópica del agua subterránea era uniforme, con un valor medio de $\delta\ ^{18}O$ = - 6.0 ‰, lo cual permitía establecer que no era significativo el aporte del lago, cuya composición isotópica era de $\delta\ ^{18}O$ = + 0. 6 ‰.

En la región de Antalya (Turquía), existen varios manantiales kársticos, los cuales se pensaba que eran alimentados por un lago interior situado en una meseta al norte de las Montañas Taurus, pues se conocía que en el lago existían pérdidas a través de sumideros y fracturas. La fracción de agua perdida en este lago fue evaluada tomando como base los estudios isotópicos realizados en la región. Los análisis de ^{18}O y D en las aguas pusieron de manifiesto no sólo que la contribución del lago era despreciable, sino que el área de recarga de los manantiales se encontraba al sur de las Montañas Taurus (Dincer y Payne, 1971).

Finalmente, mediante el empleo de los isótopos D, ^{18}O y ^{3}H fue posible establecer la conexión entre una serie de lagos y manantiales en Atenas.

Interconexión entre ríos y aguas subterráneas

En la región de Gorizia (Italia), los dos ríos principales Isonzo y Vipacco, que descienden desde los Alpes, poseen aguas con $\delta\ ^{18}O$ = - 10.5 ‰. Los pozos en el acuífero libre en la misma región registran valores de $\delta\ ^{18}O$ = - 7.0 a -10.4 ‰, obteniéndose los valores más negativos en las proximidades del río y los más positivos a mayores distancias. Mediante el uso de estas técnicas fue posible determinar la fracción de la recarga en relación con el aporte de las precipitaciones locales.

Intercambio entre acuíferos

Un ejemplo de aplicación de las técnicas de isótopos ambientales en la solución de este tipo de problema es el caso de un gran acuífero conocido como “Continental Intercalaire” desarrollado en el Cretácico inferior, ubicado en el Sahara Oriental (Africa). Este acuífero contiene aguas con una composición de isotópica estable y ausencia de ^{14}C. En la región contigua al acuífero no confinado de Grand Erg Occidental la composición de las aguas del Continental Intercalaire cambia y el contenido de ^{14}C se incrementa. Esto demuestra claramente una importante

contribución del acuífero Grand Erg Occidental, cuyas aguas son relativamente recientes y la superficie piezométrica es más alta que la del otro acuífero.

Tiempo de residencia y origen de las aguas en los acuíferos

En la isla volcánica de Cheju (República de Corea) se realizaron análisis de isótopos estables y ^{3}H, con el objetivo de caracterizar las aguas subterráneas para determinar la naturaleza de las mismas, su grado de mezcla, el área de recarga; así como el tiempo de residencia de dichas aguas en el acuífero. A partir de un muestreo preliminar de 14 manantiales, 8 pozos y dos arroyos de diferentes partes de la isla, se seleccionaron 9 puntos para el muestreo sistemático. Se encontró que todas las aguas contenían apreciable cantidad de ^{3}H termonuclear (originado después de 1954 en que comenzaron los ensayos nucleares), lo cual es indicativo de la rápida circulación de los diferentes tipos de aguas subterráneas. A partir de los valores de tritio y el contenido de los isótopos estables las aguas fueron clasificadas sobre la base de los tipos de flujo.

Los manantiales situados a mediana y elevada altitud presentaban una relativamente alta concentración de ^{3}H y una amplia distribución en su composición de isótopos estables. A partir de este resultado se infirió que estas aguas poseían un corto tiempo de tránsito con pobre mezcla, lo cual es coherente con la hidrogeología del área.

Por otro lado, los grandes manantiales costeros poseían mucho menor contenido de ^{3}H y una similar distribución de composición isotópica. A pesar de que el intervalo de tiempo cubierto por los análisis de ^{3}H fue relativamente corto, los resultados obtenidos asumiendo un modelo de buena mezcla en el acuífero, sugieren una fuente similar que la de los manantiales anteriores, pero con un tiempo de residencia mayor y que la recarga es sólo efectiva para precipitaciones mensuales superiores a 100 mm. El tiempo de residencia calculado fue de 2-8□ años, encontrándose asociados los mayores tiempos de residencia a las aguas que descargan desde un extenso lente de agua dulce bien mezclada.

Por último, los manantiales pequeños y los pozos cercanos a la costa este de la isla, tenían similar concentración de ^{3}H, pero mayor contenido de isótopos pesados, lo cual parece reflejar en parte las características de los terrenos bajos de la parte este de la isla.

Cálculo de la velocidad del flujo mediante ^{14}C

Un estudio desarrollado en un acuífero confinado de gran dimensión en Texas, constituye un buen ejemplo de aplicación del carbono-14 en la Hidrología. Allí se estimaron, previa corrección con ^{13}C, aguas con edades desde 0 años en la zona de recarga, hasta 3000 años en la zona de descarga. La velocidad del flujo estimada fue de 1.5 a 2 m/año, lo cual es concordante con el resultado obtenido a partir de la información hidrológica. Otro estudio parecido se desarrolló en el acuífero calizo de

Ocala, en la Florida, donde también se estimaron velocidades de flujo de aguas subterráneas de un orden similar a las calculadas por métodos hidrológicos clásicos.

Isótopos artificiales en la Hidrología

Los isótopos artificiales pueden ser medidos en concentraciones extremadamente bajas en los laboratorios especializados y en ocasiones "in situ", lo cual permite diseñar experimentos de campo convenientes y eficientes, ya sea tomando la muestra en el terreno y haciendo los análisis en el laboratorio o midiendo el contenido isotópico en el propio campo. Sin embargo, el uso de los radioisótopos puede producir un peligro a la salud, por lo cual, debido a las medidas de cuidado a tomar se incrementa el costo de los equipos. Además, cuando se cumple con las medidas de protección establecidas, por lo general se produce una resistencia por parte de los residentes del lugar al uso de estas técnicas. Los radioisótopos artificiales suelen utilizarse como trazadores, pero los hidrólogos prefieren emplearlos cuando no es posible el uso de otros trazadores, por ejemplo colorantes o cloruros.

Trazadores radiactivos

La selección del isótopo radiactivo depende del carácter del problema. En general se deben tomar en consideración los siguientes aspectos: el isótopo debe tener una vida comparable con la presunta duración de las observaciones. Una vida innecesariamente mayor puede producir un peligro a la salud persistente e interferir en la repetición de los experimentos; los isótopos no deben ser adsorbidos por los componentes orgánicos y minerales del acuífero. Siempre que se pueda se deben hacer las mediciones en el campo, por lo cual la emisión de partículas γ es la más comúnmente utilizadas. Los isótopos deben ser disponibles cuando y donde se requieran a un costo razonable. Los isótopos más utilizados se relacionan en la tabla 12.1:

Tabla 12.1. Isótopos radiactivos más utilizados en Hidrogeología.

ISÓTOPO	**FORMA QUÍMICA**	**VIDA MEDIA**	Máximo permisible en agua (μCi/ml)	Mínima cantidad en agua (μCi/ml)
^{3}H	H_2O	12.6 a	3.10^{-3}	10^{-6} (300 U.T.)
^{24}Na	Na_2CO_3	15.0 h	2.10^{-4}	10^{-8}
^{51}Cr	Cr-EDTA, $CrCl_3$	27.8 d	2.10^{-3}	8.10^{-7}
^{58}Co	Co-EDTA, $K_3[Co(CN)_6]$	71.0 d	10^{-4}	6.10^{-8}
^{82}Br	NH_4Br	35.7 d	3.10^{-4}	2.10^{-8}
^{110}Ag	$K[Ag(CN)_6]$	249.0 d	3.10^{-5}	2.10^{-8}
^{131}I	KI	8.1 d	2.10^{-6}	8.10^{-8}
^{189}Au	$AuCl_3$	64.8 h	5.10^{-5}	10^{-7}

Técnica de aplicación

La técnica más usual consiste en la introducción del trazador en el pozo por vertimiento, a través de un tubo fino, del contenido de un ámpula que se rompe a la profundidad deseada, o usando un instrumento de inyección. La inyección se puede hacer a una o varias profundidades a fin de facilitas la mezcla de la solución trazadora con el agua del pozo. Después de producida la liberación y la mezcla, se mide la radioactividad con una sonda, por lo general un contador de centelleo o un contador Geiger, insertado a la profundidad seleccionada.

Aplicaciones de los isótopos artificiales

Los isótopos artificiales se emplean para determinar características locales de los acuíferos. Las aplicaciones más comunes son:
Características físicas de los acuíferos: a) porosidad, b) trasmisividad, c) dispersividad.
Dirección y velocidad del flujo de aguas subterráneas.

Determinación de la porosidad efectiva de un acuífero

El principio del método de determinación de la porosidad en la zona saturada se basa en la equivalencia aproximada entre la porosidad ρ y el volumen parcial del agua s:

$$\rho = \frac{\text{volumen de huecos}}{\text{volumen total}} \qquad s = \frac{\text{volumen de agua}}{\text{volumen total}}$$

Se introduce el trazador en un pozo y en un segundo pozo situado a la distancia r se bombea. Descartando la dispersión del trazador en su recorrido entre los pozos, su arribo al segundo pozo implica: $V=\pi\ r^2bs$. donde:

b: grosor del acuífero.

r: distancia entre los pozos.

s: porosidad efectiva.

Para el empleo de los trazadores en este caso se requiere:

Que la distancia entre los pozos sea mayor que el grosor del acuífero ($r>b$).

Que la velocidad de bombeo radial sea mayor que la velocidad natural.

Que el cono de dispersión en el pozo bombeado sea menor que el volumen de agua sustraída.

Trasmisividad

El coeficiente de trasmisividad, T caracteriza la capacidad de un acuífero en trasmitir agua. Junto con el coeficiente de almacenamiento, la conductividad hidráulica K, el almacenamiento específico y el rendimiento especifico, la trasmisividad es uno de los parámetros para caracterizar las propiedades hidráulicas básicas del acuífero. Esta se relaciona con la conductividad hidráulica K y el grosor b mediante la expresión: $T = b\,K$
A partir de la ecuación $V = \pi\, r^2\, b\, s$, se puede demostrar que el volumen de agua bombeada, determinada después que el trazador llega al segundo pozo, es inversamente proporcional al valor de la trasmisividad. Se determina la trasmisividad de las capas del mismo acuífero mediante el empleo de pozos de inyección y uno o más pozos de observación. Entonces la trasmisividad se calcula a partir de las relaciones:

$$V_1 = \pi\, r_1^2\, b_1\, s_1 \frac{T}{T_1} \quad (12.7)$$

$$V_2 = \pi\, r_2^2\, b_2\, s_2 \frac{T}{T_2} \quad (12.8)$$

$$T1 + T2 = T \quad (12.9)$$

Donde:
T: trasmisividad total.

T1: trasmisividad parcial en la capa 1

T2: trasmisividad parcial en la capa 2

r_1: distancia entre el primer pozo de inyección y el pozo

r_2: distancia entre el segundo pozo de inyección y el pozo

b_1: grosor de la capa 1.

b_2: grosor de la capa 2.

s_1: porosidad efectiva de la capa 1.

s_2: porosidad efectiva de la capa 2.

La precisión obtenida es del orden de $5\ 10^{-6} m^2/s$.

Difusión o dispersividad

Este valor caracteriza las propiedades de mezcla del acuífero. Los trazadores radioactivos han sido empleados para calcular el coeficiente de difusión en problemas de recarga artificial de acuíferos por aguas de pobre calidad y de vertimiento de residuales en las aguas subterráneas.

Velocidad del flujo en aguas superficiales

La medición de la velocidad del flujo es uno de los problemas básicos de la Hidrología. Debido a que se requieren consecutivas recalibraciones de los molinetes (principal medio de determinación), las mediciones de velocidad de flujo son limitadas. Cuando no se pueden emplear los molinetes debido a la turbulencia del flujo o el agua transporta materias que pueden dañar este instrumento, se suelen usar los trazadores, que pueden ser o no radioactivos. Estos últimos se utilizan cuando los trazadores químicos son adsorbidos por las rocas o sedimentos o el agua contiene sustancias que interfieren la medición.

Entre los métodos utilizados se encuentra el de inyección a velocidad constante. Mediante este método se inyecta el trazador con una concentración C_0 a velocidad constante q en el curso de agua que posee un caudal Q. Las muestras se toman a cierta distancia en que la mezcla se hace constante, de modo que:

$$Coq = \int cdQ \quad (12.10).$$

Integrando se obtiene la expresión:

$$Q = \frac{Co}{N} q \quad (12.11).$$

Considerando que la concentración es una función lineal de la actividad de la muestra, esta ecuación se transforma en:

$$Q = \frac{No}{N} q \quad (12.12).$$

Donde No y N representan los conteos al inicio y en la sección de muestreo respectivamente. Si No es muy alta, la muestra inicial se reemplaza por otra obtenida por dilución (alícuota de la muestra inicial). En este caso:

$$\mathrm{Q} = \frac{\mathrm{N}_0}{\mathrm{N}} \lambda \, \mathrm{q} \quad (12.13)$$

Donde: λ: factor de dilución.

Velocidad de flujo en aguas subterráneas

La velocidad de flujo en las aguas subterráneas se suele determinar a partir de la Ley de Darcy. Usando trazadores es posible medir directamente la velocidad del flujo en las aguas subterráneas. El método consiste en inyectar el trazador en el interior de un pozo. Por lo general, es necesario realizar varias mediciones en diferentes pozos a diferentes profundidades. La expresión de partida es:

$$C = C_0 e^{\frac{-Vf\,F\,t}{V}} \quad (12.14).$$

Integrando se obtiene:

$$Vf = -\frac{V}{\alpha\,F\,t} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (12.15).$$

Donde:

Vf: velocidad de filtración horizontal del agua.

V: volumen de medición (volumen del pozo en el cual tiene lugar la dilución).

F: sección transversal del volumen de medición, perpendicular a la dirección del flujo de agua subterránea.

t: intervalo de tiempo entre las mediciones de las concentraciones C_0 y C.

C_0: concentración inicial.

C: concentración final.

α: factor de corrección debido a la distorsión de las líneas de flujo.

Conociendo la porosidad efectiva s, se puede calcular la velocidad de flujo:

$$V = \frac{Vf}{s} \quad (12.16)$$

Si se conoce el gradiente hidráulico potencial $\frac{dh}{dx}$, entonces se puede calcular también la conductividad hidráulica o permeabilidad K aplicando la Ley de Darcy:

$$K = \frac{Vf}{\frac{dh}{dx}} \quad (12.17)$$

Dirección del flujo de agua subterránea

La dirección del flujo de las aguas subterráneas, aplicando radioisótopos puede ser determinada con facilidad mediante técnicas de pozos múltiples si existen pozos de observación en la dirección del flujo. También puede determinarse la dirección del flujo en un solo pozo mediante técnicas especiales para un simple pozo. En este último caso la actividad es detectada mediante una sonda especial que se orienta por medio de una vara firme. Los radioisótopos más apropiados en este tipo de problema son aquellos que son adsorbidos relativamente rápidos por los materiales acuíferos, tales como cloruro de oro-198 ($^{198}AuCl$) y cloruro de cromo-51 ($^{51}CrCl_3$), y las determinaciones de la actividad se hacen en el laboratorio. La precisión del método es de $\pm$10%.

BIBLIOGRAFÍA

Abelló, I., Luaces, P., Fagundo, J.R. y Guerón, J. (1993). Estudio estadístico multivariado sobre datos de las diferentes litologías de la cuenca del Río San Marcos, Sierra del Rosario, Pinar del Río, Cuba. Libro de Comunicaciones, I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 205-214.

Adolphe, J.P. (1981). Exemples de contribution microorganiques dans les contructions carbonate continentales. Actes du Coll. de l' AGF Formation Carboniques Externes, Tufs et Travertins, Paris, pp. 15-30.

Adolphe, J.P. (1986). Biocristallogeneses et ecomorphologie des tufs, travertins. Enseignements tires d' exemples naturales et experimentaux. Table Ronde sur Travertins l. s. et Evolution des Paysages Holocenes dans le domaine Mediterraneen, Provence 1985, Mediterranee, 1/2: 11-17.

Aguayo, J., Antiguedad, I., Eraso, A. y García de Cortazar, A. (1988). Respuesta hidroquímica en el tránsito de aguas bajas-aguas altas en las principales surgencias de la unidad hidrogeológica Gatzume Zestoa (Gepasova). Implicación sobre la organización del drenaje kárstico. Hidrogeología (Granada), 3: 38-49.

Aguirre, A (2004). Observadors pluviométricos voluntarios: sostenibilidad de las Redes Hidrogeológicas en Cuba. Voluntad Hidráulica, 3-9.

Aguirre, L.V. (1980). Aplicación de principios geoquímicos en la hidrología kárstica de la península de Yucatán. Ingeniería Hidráulica en México, 1(3): 21-29.

Álvarez, E. y J.R. Fagundo. SAPHIQ, un sistema para el procesamiento automatizado de datos hidroquímicos. Revista CENIC Ciencias Químicas 22 (1): 59-65, 1991.

Álvarez, E. y Fagundo, J.R. (1995). SIMUCIN: Sistema para el estudio cinético y la modelación de las reacciones de disolución de minerales. En: El Karst y los Acuíferos Kársticos. Ejemplos y Métodos de Estudio. Ed. Univ. Granada: 209-213.

Alvarez, E., J.R. Fagundo, P. González, V. Ferrera, G. Benítez (1996). Aplicación de métodos de simulación química y matemática al estudio de la disolución de carbonatos en diferentes condiciones experimentales. En: Contribuciones a la hidrogeología y medio ambiente en Cuba. Eds.: J.R. Fagundo Castillo, D. Pérez Franco, A. Alvarez Nodarse, J.M. García e I. Morell, Universidad de Castellón (España), 91-103.

Alvarez, E, J.R. Fagundo e I. Vinardell. (1997). Diseño de software para la caracterización de acuíferos y otros cuerpos de agua. Memorias del III Taller de la Cátedra de Mediio Ambiente. La Habana, 1997. 5 Págs.

Alvarez, E, J.R. Fagundo e I. Vinardell. (1999). Control automatizado de la calidad de las aguas y sus variables químico-físicas. Revista CNIC Ciencias Químicas, 30 (1): 21-27.

Alvarez E., I. Vinardell, J.R. Fagundo, E. Reguera, M.E. Cardoso (1990a). Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. II- Sistema Automatizado para el Monitoreo de las Aguas. Voluntad Hidráulica, 83: 15-25.

Alvarez E., I. Vinardell, J.R. Fagundo, E. Reguera. M.E. Cardoso (1990b). Control de la calidad de las aguas mediante un sistema automatizado. Estudios Geológicos (Madrid), 46 (5-6): 409-414.

Álvarez, E., Vinardell, I., Fagundo, J.R. y Rodríguez, J.E. (1993). Sistemas automatizados para el procesamiento de datos hidroquímicos: SAPHIQ, GEOQUIM, SAMA, BATOMETER.Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 189-194.

Aminot, A. (1974). Geochimie des eaux d' aquiferes karstiques. 2- Les analyses chimiques en Hidrologie Karstique. Ann. Speleol., 29 (4): 462-486.

Antigüedad, I. (1988). Estudio de acuíferos kársticos a partir de sus respuestas naturales. Aplicación a los sistemas del País Vasco. Rev. de la Soc. Geológica de España. Vol. 1 (1-2): 211-227.

Antigüedad, I (1998). Evaluación y recuperación ambiental introducción a la Hidrogeología. En: Curso de Hidrogeología, Universidad del País Vasco (España), 1-28.

APHA – AWWA – WPCF (1992). Métodos Normalizados para el análisis de Aguas Potables y Aguas Residuales, Am. Public Assoc., Edición 17th. Editorial Grijalbo (Madrid), 4-1 -4-235.

Appelo C. A. J. y D. Postma (1993). Geochemistry, Groundwater and Pollution. Ed. Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536 Págs.

Arellano, D.M. (1986). A study of karstic groundwater circulation using natural isotopes. Case history: Pinar del Rio Province, Cuba. Tesis de Dr. en Ciencias Geológicas, Univ. Carolina, Praga, pp. 178.

Arellano, D.M. y Fagundo, J.R. (1985). Criterio acerca de la zonación geoquímica de un acuífero cársico mediante índices químico-físicos, parámetros hidroquímicos y relaciones iónicas. Voluntad Hidráulica, 66: 2-13.

Arellano, D.M., Fagundo, J.R., Jilek, P. and Silar, J. (1989). Radiocarbon dating in a karstified coastal aquifer in Cuba. Acta Universitatis Carolinae-Geologica. Ed. Univ. Karlova (Praga) 3: 367-387.

Back, W., Cherry, R.N and Hanshaw, B.B. (1966). Chemical equilibrium between the water and minerals of a carbonate aquifer. Nat. Speleol. Soc. Bull., 28 (3): 119-126.

Back, W. and Hanshaw, B.B. (1971). Comparison of Chemical Hydrology of the Carbonate Peninsula of Florida and Yucatan. J. Hydrol., 10: 330.

Back, W., Hanshaw, B.B., Herman, J.S. and Van Driel, J.N. (1986). Differential dissolution of a Pleistocene reef in the ground-water mixing zone of coastal Yucatan, Mexico. Geology, 14: 137-140.

Bachelier, G. (1968 a). Problemes relatifs a l'atmosphere du sol et utilisation posible d' un detector de gaz pour la mesure de su teneur en gaz carbonique, Cah. ORSTOM. Pedologie, 6 (1): 95-104.

Bachelier, G. (1968 b). Contribution a l' etude de la mineralisation du carbone des sols, Mem. ORSTOM, 30:145.

Bachelier, G. (1971). Dynamique saisonniere de deux sols en climat tempere, RCP du C.N.R.S 40, Ecologie du sol, pp.187-253.

Bakalowicz, M. (1974). Geochimie des eaux d' aquiferes karstiques. 1. Relation entre mineralisation et conductivite. Ann. Speleol., 29 (2): 167-173.

Bakalowicz, M. (1976). Geochimie des eaux karstiques. Une methode d' etude de l' organisation des ecoulements souterrains, 2 College Hydrologie in Pays Calcaire. Fasc. 2, 3 ieme Serie. Universite de Besucon, pp. 49-58.

Bakalowicz, M. (1977). Etude du degre d' organisation des ecoulements souterrains dans les aquiferes carbonates pour une methode hydrogeochimique nouvelle, C.R.Ac. Sc., pp. 2 463-2 466.

Bakalowicz, M. (1979). Contribution de la Geochimie des eaux a la connaissance de l'aquifere karstique et de la karstification. These D. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, pp. 269.

Bakalowicz, M. (1992). Geochimie des eaux et flux de matieres dissoutes. L'approche objective du role du climat dans la karstogenese. In: Karst et evolutions climatiques. Ed. J.N. Salomon; R. Maire, Presses Universitaires de Bordeaux, 61-74.

Bakalowicz, M. et A. Manguin (1980). L' aquiferes karstiques. Sa definition, ses caracteristiques et son identification. Coll. A.T.P. Hydrogeol. C.N.R.S. Montpellier 1978. In: Bull. Soc. Geol. France, 11: 71-79.

Bakalowicz, M. (1992). Geochimie des eaux et flux de matieres dissoutes. L'approche objective du role du climat dans la karstogenese. In: Karst et evolutions climatiques. Ed. J.N. Salomon; R. Maire, Presses Universitaires de Bordeaux, 61-74.

Ball J. W. and Nordstrom D. K (1991): "User manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test case for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geol. Survey, Open File Report 91-83.

Baranowski, B. (1977). The subpolar glaciers of Spitsbergen seen against the climate of this regions. Ed. Universitatis Wratislaviensis, Katowice, pp. 111.

Bárány-Kevei, I. (1992). Les facteurs écologiques dans la formation du karst. In: Karst et évolutions climatiques. Ed. J.N. Salomon; R. Maire, Presses Universitaires de Bordeaux, 51-59.

Berner, R.A. and Morse, J.W. (1974). Dissolution kinetics of calcium carbonate. Am. J. Sci. 274: 108-131.

Berner R.A. (1978). Rate control of mineral dissolution under earth surface condition. Am. J. Sci. 278: 1235-1252.

Berner R.A. (1980). Early Diagenesis - a theoretical approach. Princenton University Press. Princeton, N.J., 241 pp.

Bögli, A. (1960). Kalklossung und karrenbildung, Zft. fur Geomorph. Suppl., 2: 4-21.
Bitton, G. (1994). Role of microorganisms in biogeochemical cycles. In: Wasterwater Microbiology. Ed. Wiley-Liss, 51-73.

Bögli, A. (1963). Hohlenkarren. 3 th Int. Kongr. Spelol, Wien, 1961: 25-27.

Bögli, A (1964). La corrosion par melange des eaux. Int. J. Speleol., 1: 61-70.

Bögli, A. (1965). The role of corrosion by mixed water in cave forming. In: Problems of Speleological Research. Proceeding Int. Speleol. Conf. Brno. CSSR, 1964, pp. 125-131.

Bögli,A. (1969). CO_2 - Gehalte der Lift in Alpine Karstboden und Hohlen. 5 th. Int. Congr. Stuttgart, 28: 1-9.

Bögli, A. (1971). Corrosion by mixing karst waters. Trans. Cave Res. Group G. Brit., 13 (2):109-114.

Bögli, A. (1980). Karst Hydrology and Physical Speleology. Ed. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, pp.254.

Boluda, N., C. Sempere, y F. Ruíz (1997). Hidrologeoquímica de la intrusión marina del acuífero Cuaternario de Jávea (Alicante). En: I Congreso Iberoaméricano de Geoquímica. VII Congreso de Geoquímica de España. Soria 1997, Ed.: CEDEX, España, 465-470.
Bradley E., R.M. Brown, R. Gondiantini, B.R. Payne, K. Przewlocki, G. Sauzag, C.K, Yen, Y. Yurtsener (1972) Bögli. Nuclear techniques in ground- water hidrology, IHD. International Atomic Energy Agency, Vienna,

Bray, L.G. (1977a). The role of organic matter in limestone solution in the Ogob Feynnon DDQ Streamway. Proceeding of the 7 th Int. Speleological Congress Sheffield, England, pp. 65-68.

Bray, L.G. (1977 b). Rapid aggressiveness assessment using conductimetry. Proceeding of the 7 th International Speleological Congress, Scheffield, pp. 61-71.

Calaforra, J.M. y Pulido Bosch, A. (1989). Principales sistemas kársticos en yeso en España. En: El karst en España. Ed. J.J. Duran, J. López Martínez. Monografía de la Soc. de Geomorfología, 9: 277 - 294.

Calvache, M.L.y Pulido Bosch, A. (1989). Estado de la sobreexplotación estacional mediante un modelo de flujo en el acuífero del río Verde (Almuñecar, Granada). En: La Sobreexplotación de Acuíferos. Ed. Inst. Tecnológico Geo Minero de España, Almeria: 21-34.

Calvache, M.L. and Pulido Bosch, A. (1993). The influence on sea-water intrusion process of a karstic massif in a detrital system.In: Some Spanish Karstic Aquifers. Ed. Univ. de Granada, 127-142.

Callejón, S.M., Pulido Bosch, A. y Valenzuela, P. (1984). Aplicación de los análisis cluster al estudio de características físico-químicas de aguas subterráneas. Estudios Geol., 40: 193-200.

Caro, P. (1965). La chimie du gaz carbonique et des carbonates et les phenomenes hydrogeologiques karstiques. Chron. Hydrogeol. BRGM,7: 51-77.

Carrillo-Rivera, J.J. (2000). Application of groundwater-balance equation to indicate interbasin and vertical flow in two semi-arid drainage basins, Mexico. Hydrogeology Journal, 8: 503-520. Springer-Verlag.

Carrillo-Rivera, J.J., A. Cardona, W.M. Edmunds (2002). Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control hig-fluiride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. Journal of Hydrology, 261, 24-47. Elsevier.

Castillo, R. y Eraso, A. (1975). Estudio geoquímico del karst del río Duraton, relación entre litofacies y el contenido salino del agua. Ann. Speleol., 30 (4): 591-608.

Catalán, J. (1988). Química del Agua. Ed. CNIC., La Habana, pp. 422.

Cigna ,A.A., Cigna, L. et Vido, L. (1963). Quelques considerations sur l' effect sel dans la solubilite des calcaires. Ann. Speleol., (18): 185-191.

Comton, R.G. and Unwin, P.R. (1990). The dissolution of calcite in aqueous solution at pH < 4; kinetics and mechanism. Phil Trans. R. Soc. London A, 330: 1-45.

Corbel, J. (1959). Erosion en terrain calcaire, Vitesse d'erosion et morphologiea. Ann. Geogr., 68: 97-120.

Cotecchia, V., Tazioli, G.S. et Tittozzi, P. (1975). Geochimica delle acques della Peninsola Salentins in relatione al rapparti tra le acque di falda, le acque marine sotterranee e il mare. Geol. Appl. e Idrogeol., 10: 1-9.

Curl, R. (1965). Solution Kinetics of Calcite. Proc. 4th Intern. Congress Speleolol. Ljubijana 1965, 3: 61-66.

Currie, J.A. (1961). Gaseous diffusion in the aeration of aggregated soils. Soil's Science, 92: 40-45.

Custodio, E. (1986). Hidroquímica del karst. En: Jornadas sobre el karst en Euskadi Karstari Buruszko Ihardunaldiak Euskadin Journées sur le karst en Euskadi. Donostia-San Sebastián (España), Tomo 2, 131-179.

Custodio, E. (1989). Consideraciones sobre la sobreexplotación de acuíferos en España. En: La Sobreexplotación de Acuíferos. Ed. Inst. Tecnológico Geo Minero de España, Almería: 43-64.

Chen, J. (1991). A proposal: study of sinkholes as a point-source contamination in karst terrain. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 173-175.

Choppy, J. (1981). Role du climat dans le developpment des concretions. La Grotte d' Italia, 4 (10). 45-51.

Christopher, N.S.J. (1975).The use of saturation index and potassium to sodium ratio as indicators of speleological potential, with special reference to Derbyshire. Trans. Brit. Cave Res. Assoc., 2 (1): 29-34.

Christopher, N.S.J. (1977). The relative concentration of sodium to potassium in karst and allogenic waters. Proceeding of the 7 th International Speleological Congress, Sheffield, pp. 110-113.

Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. Science, pp. 133. 1702-1703.

Defrancesco, F. (1991). Aqua. Appunti introduttivi alla scienza, alla tecnica, alla difesa delle acque naturali. Ed TEMI, Trento, pp 96-103.

De la Cruz, A y J. J. Valdés (1985). Estudio de las aguas kársticas de la Sierra del Pan de Guajaibón y sus inmediaciones mediante métodos matemáticos exploratorios de datos. Voluntad Hidráulica, 68: 25-34.

Dimitrov, D., Velikov, B. and Machkova, M. (1993). Processing of ground water hydrochemical data by means of cluster and discriminant analysis. Hidrogeología (Granada) 8: 25-39.

Daoxian, Y. (1987). Some characteristic of groundwater protection in karst area. 19 th Congress of Int. Association of Hydrologists, 19 (2) 135-142.

Drake, J.J. (1983). The effect of geomorphology and seasonality on the chemistry of carbonate groundwaters. J. Hydrol., 61 (1/3): 223-226.

Drake, J.J. (1984). Theory and model for global carbonate solution by groundwater. In: Groundwater as a Geomorphic Agent. Ed. R.G. La Fleur. Univ. Hyman, London, 210-226.

Drake J.J. and D.C. Ford (1974). Hydrochemistry of the Athabasca and North Saskatchewan River in the Rocky Mountains of Canada. Water Resources Research, 10 (6): 1 192-1 198.

Drake, J.J. and Wigley, T.M.L. (1975). The effect of climate on chemistry of carbonate groundwater flow in jointed limestone. Nat. Speleol. Soc. Bull., 28: 111.

Drever, J. I., 1988. The Geochemistry of Natural Waters. Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 430.

Dreybrodt, W. (1981). Kinetics of the dissolution of calcite and its applications to karstification, Chem. Geol., 31: 245- 261.

Dreybrodt, W. (1992). Dynamics of karstification: A model applied to hydraulic structures in karst terraines. Applied Hydrogeology, 3(92): 20-32.

Dreybrodt, W. and D. Buhmann (1991). A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. Chemical Geology, 90: 107-122.

Dudley, J.R. (1972). Reability of Water Analysis. General Technical Department Report. TDR No 09271, pp. 27.

Dupessy, J.C. and G. Lambert (1878). Le gaz carbonique: polluant majeur de l'atmosphere. La Recherche, 9 (91): 699-698.

Ek, C. (1969). Abondance du gaz carbonique dans les fissures de grottes. Actes 5 th. Cog. Int. Speleol., Stuttgart, 14: 1-3.

Ek, C. (1973). Analysis d' eaux des calcaires Paleozoiques de la Belgique. Metodes. Techniques et Resultates. Proffessional Paper, 18: 33.

Ek, C. (1979). Variations saisonnieres des teneur in CO_2 d' une Grotte Belge: Le Trou Joney a Comblain-Au-Pont. Ann. Societ. Geologique de Belgique, 102: 71-75.

Ek, C. (1981), D.Caron et J. Roberge: La forte teneur en gaz carbonique de l' air d' une cavite du Quebec: La Grotte de Saint Leonard, Montreal. Naturaliste Can.,108:57-63.

Ek, C., Delecour F. et F. Weissen (1968). Teneur en CO_2 d l'air de quelques Grottes Belges. Techique eployei et premiers resultats. Ann. Speleol., 23 (1): 243-257.

Ek, C., Gilewska S., Kaszowski L., Kobylecki, A., Oleksynowa, K. and Oleksynowa, B. (1969). Some analyses of the CO_2 content of the air in five caves. Z. Geomorphol, 13 (3): 226-286.

Enciclopedia Microsoft, 1999

Eraso, A. (1975). Le role des factores physico-chemiques dans le processes de karstification. Ann. Speleol., 30 (4): 567-580.

Eraso, A. (1981). Introducción al estudio del karst. En: Lapiaces, pp. 63-91.

Ernest, L. (1964). Zur Frage der Mischungskorrosion. Die Hohle 15: 71-75.

Ettazarini. S. (2004). Incidences of water-rock interaction on natural resources characters, Oum Er-Rabia Basin (Morocco). Environmental Geology, 47 (1): 69 – 75. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

Fagundo, J.R. (1982). Determinación de índices para la caracterización de aguas cársicas mediante fórmulas semi empíricas. Coloquio Int. sobre Hidrología Cársica de la Región del Caribe, La Habana, pp. 496-509.

Fagundo, J.R. (1985). Caracterización de acuíferos mediante relaciones entre contenidos iónicos y parámetros quimico físicos. Revista CENIC Ciencias Químicas, 16 (2): 321-236.

Fagundo, J.R. (1990a). Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. Efecto de los factores geológicos, hidrogeológicos y ambientales. Hidrogeología (Granada), 5: 33-46.

Fagundo, J.R. (1990b). Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. 1- Estudio mediante simulación química del efecto de la litología. Voluntad Hidráulica, 82: 28-37.

Fagundo J.R.(1996). Química del Agua Kárstica. En Hidroquímica del Karst. Ed. Grupo de Investigación Recursos Hídricos y Geología Ambiental, 11-119, Granada.

Fagundo, J.R., Alvarez, E., Benítez, G., Ferrera, V. y Vega, J. (1992). Simulación química y matemática de la disolución de rocas carbonatadas por las aguas

naturales. Proc. del XXIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, La Habana 1992, 152-157.

Fagundo, J.R., Alvarez, E., Vinardell, I y Vega, J. (1992). Control automatizado de la calidad de las aguas. Proc. del XXIII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental, La Habana 1992, 98-103.

Fagundo, J.R. and Arellano, D.M. (1991). Hydrogeochemical impacts of coastal karst aquifer overdrafts. Studia Carsologica (Brno), 5: 37-47.

Fagundo, J.R., Arellano, D.M., Benítez, G., Surí, A., Avilé, C., Ferrera, V. y M. Torres (1993). Cambios hidrogeoquímicos por sobreexplotación de acuíferos cársicos. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 141-148.

Fagundo J.R. y P. González (1999). Agricultural use and water quality at karstic west Cuban Southern Plain. In: “Karst and Agriculture in the World”. International Journal of Speleology (ISSN 0392-6672): 28 B (1/4): 175-185.

Fagundo J.R. P. González, S. Jiménez, G. Benítez, V. Ferrera, J. Ramírez, A. González, E. Romero, D. Orihuela, J. Ramírez, M. Suárez “Metodología para la caracterización geoquímica de los acuíferos cársicos costeros. II. Identificación de los procesos de mezcla y modificación de las facies hidroquímicas. . En: “Contribución a la Educación y la Protección Ambiental. Ed. ISCTN (CITMA), 182-191, 1999.

Fagundo, J.R., P. González, S. Jiménez, M. Suárez, J. Fagundo-Sierra, A. González, E. Romero, D. Orihuela (2002). Procesos geoquímicos naturales e inducidos por el hombre en acuíferos kársticos costeros. Caso de estudio: Sector hidrogeologico Güira Quivicán (Cuenca Sur de La Habana). Revista Latinoamericana de Hidrogeología (2): 71-79.

Fagundo J.R. J.M. Pajón (1985). Contribución al estudio de las relaciones lineales entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos. Efecto de la litología. Ingeniería Hidráulica 6 (1): 12- 29, 1985.

Fagundo, J.R. y Pajón. J.J. (1987). Contribución al estudio de las relaciones lineales entre contenidos iónicos y parámetros químico-físicos. Efecto de la litología. Ingeniería Hidráulica, 6 (1): 12-29.

Fagundo, J.R., Pajón, J.M., Valdés, J.J., Rodríguez, J.E. y Arellano, D.M. (1987). Naturaleza de los procesos de disolución de los minerales calcita, dolomita y yeso en aguas naturales del occidente de Cuba. Voluntad Hidráulica, 76: 30-42.

Fagundo, J.R. and J.E. Rodríguez (1991). Hydrogeochemical and mathematical correlations in karst at the examples of the Pinar del Río Province, Cuba. Conference on Anthropogenic Impact and Environmental Changes in Karst, Brno 1990. Studia Carsologica, 4: 29-34.

Fagundo, J.R., Rodríguez, J.E., Pajón, J.M., Franco, E., Alvarez, E., Vinardell, I., Vega, J. y Benítez, G. (1991). Evolución química y relaciones empíricas en aguas naturales. 3- Cuenca del río San Marcos, Sierra del Rosario, Pinar del Río, Cuba. Voluntad Hidráulica, 85: 8-18.

Fagundo, J.R. and Rodríguez, J.E. (1992). Hydrogeochemical pattern and mathematical correlations in karst at the examples of Cuba. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 361-369; (1992): Newsletters 1992, IGCP-299, Guillin (China): 41-45.

Fagundo, J.R., Rodríguez, J.E., Benítez, G., Morera, W., Fernández, C. y Vega, J. (1993). Caracterización hidroquímica y control de la calidad de las aguas del karst de la cuenca Zapata. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 73-82.

Fagundo, J.R., Rodríguez, J.E., Pajón, J.M., Franco, E., Benítez, G., Rodríguez, A.C., Guerón, J. e Abelló, I. (1993). Caracterización hidroquímica de las aguas del Pan de Guajaibón y otras áreas cársicas cercanas en la Sierra del Rosario. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 43-54.

Fagundo, J.R., Rodríguez, J.E., de la Torre, J., Arencibia, J.A. and Forti, P. (1994). Hydrologic and hydrochemical characterization of Punta Alegre gypsum karst (Cuba). Congress of International Union of Hydrologist, Irán 1993. Newsletter Geology, Climate, Hydrology and Karst Formation, Guiling (China): 95-105

Fagundo, J.R., Rodríguez,J.E. y Vega, J. (1995). Contribución al conocimiento hidrodinámico de los sistemas cársicos del Pan de Guajaibón y la Meseta del Guaso a partir de datos hidroquímicos durante las crecidas. En : El Karst y los Acuíferos Kársticos. Ejemplos y Métodos de Estudio. Ed. Univ. Granada: 119-135.

Fagundo, J.R. J.E. Rodríguez, V. Ferrera y P. González. Geoquímica de acuíferos cársicos de la Sierra del Rosario, Pinar del Río, Cuba. En: "Investigaciones Hidrogeológicas en Cuba". Eds.:D.M. Arellano, M.A. Gómez, I. Antiguedad, Universidad del País Vasco, Bilbao (España), 135-149, 1997.

Fagundo, J.R., M. Suárez, P. González, J. Fagundo-Sierra, C. Meleán. Aplicaciones de la Química – Física en la Hidrogeología. En: Contribución a la Educación y la Protección Ambiental, Vol. 4, IX Taller. ISCTN (2003), 351-362. ISBN 959-7136-20-1, 2003.

Fagundo, J.R. y Valdés, J.J. (1975). Estudio químico físico de las aguas kársticas de la región de San Antonio de los Baños (La Habana) mediante el uso de modelos matemáticos. Ann. Speleol., 30 (4). 643-653.

Fagundo, J.R., Valdés, J.J, Cardoso, M.E. y de La Cruz, A. (1986). Algoritmo para el cálculo de parámetros e índices químico-físicos y geoquímicos en aguas naturales altamente mineralizadas. Revista CENIC Ciencias Químicas, 12 (1/2): 72-76.

Fagundo, J.R. Valdés, J.J y Pajón, J.M. (1982). Estudio hidroquímico de las aguas cársicas de la cuenca del río Cuyaguateje. Coloquio Internacional sobre Hidrología de la Región del Caribe, La Habana, pp. 375-401.

Fagundo, J.R., Valdés, J.J. y Pajón, J.M. (1984). Estudio de los sedimentos Cuaternarios de la cuenca del río Cuyaguateje mediante Espectroscopía IR y Difracción de rayos X. Voluntad Hidráulica, 63: 53-61.

Fagundo, J.R., Valdés, J.J, Pajón, J.M. y Rodríguez, J.E (1981). Comportamiento químico-físico de las aguas de la cuenca del río Cuyaguateje. Ingeniería Hidráulica, 2(3): 251-274.

Fagundo, J.R.., Valdés, J.J., Rodríguez, J.E., Pajón, J.M., de la Cruz, A., García, A. y Pulina, M. (1986). Estudio preliminar sobre el proceso de denudación cársica en el polígono cubano-polaco del Pan de Guajaibón. Voluntad Hidráulica, 70/71: 11-15.

Fagundo J.R., P. González, M. Suárez Muñoz, J. Fagundo-Sierra, C. Melián, E. Alvarez (2005). HIDROGEOQUIM. Contribución a la Educación y Protección Ambiental. Vol 6. ISBN 959-7136-24-4.

Fagundo-Sierra, J., J.R. Fagundo, P. González, M. Suárez (2001). Modelación de las aguas naturales. En: Memorias del VII. Taller de la Cátedra de Medio Ambiente, ISCTN, La Habana. ISBN 959-7136-13-9 (en soporte electrónico).

Fagundo-Sierra, J., J.R. Fagundo, P. González, M. Suárez, C. Melián (2002). Sistema de base de datos de aguas minerales y mineromedicinales (TERMADAT). En: Contribución a la Educación y la Protección Ambiental, 2002. ISBN 959-7136-13-9 (en soporte electrónico).

Fagundo-Sierra, J.E. Alvarez, I. Vinardell, J.R. Fagundo, P. González (2003). HIDROGEOQUIM: Un sistema informático para la caracterización y control de la calidad de aguas naturales y mineromedicinales. Inédito.

Fagundo, J.R., P. González, S. Jiménez, M. Suárez, J. Fagundo-Sierra, C. Melián, S.Giménez, A. González, E. Romero, D. Orihuela (2004). Procesos geoquímicos en un acuífero costero en contacto con un humedal. En: Humedales de Iberoamérica. Red Iberoamericana de Humedales. Programa CYTED, J.J. Neiff (editor), 188-203.

Ferrera, V., Fagundo, J.R. y Benítez, G. (1995). Caracterización hidrogeoquímica de las aguas del la cuenca cársica costera Sur, Tramo Guira-Quivicán (Provincia Habana). En: El Karst y los Acuíferos Kársticos. Ejemplos y Métodos de Estudio. Ed. Univ. Granada: 227-238.

Ferro, F. (1982). Hidrología General. Ed. Científico-Técnica, Ciudad de la Habana, pp. 406.

Fernández-Rubio, R. y Eraso, A. (1975). Nuevas formas kársticas de erosión-precipitación en la cueva del agua (Granada, España). Ann. Speleol., 70 (4): 655-663.

Finlayson, B. and Sauro, U. (1991). International cooperation in research on karst environments. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 231-239.

Ford, D.C. (1985). Dynamics of the karst system: a review of some recent work in North America. Annals de la Societe Geologique de Belgique, 108: 283-291.

Ford, D.C. and P. Williams (1989). Karst Geomorphology and Hydrology. Ed. Univ. Hyman, London, pp. 601.

Forti, P. (1988). La Fonti di Poino. En: Guida Alla Speleologia nel Reggiano. Ed. M. Chesi, Gruppo Speleologico Palitnologico Gaetano Chiereci: 41 - 49.

Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1980). Groundwater. Ed. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, New York, pp. 604.

Fritz, F. and Pavicic, A. (1987). Hydrogeological aspect of protection of the karst spring Jadro in Croatia. 19 th Congress of Int. Association of Hydrologists, 19 (2):161- 167.

Furet, N.R., A. Dago, A.C. Rodríguez, J.R. Fagundo, M. Llerena, B. Luna, C. Portilla. "Estudio químico – estructural de rocas sedimentarias de tres zonas de Cuba mediante Difracción de Rayos X y Espectrometría de Absorción Atómica." En: Contribución a la Educación y la Protección Ambiental. Editores: F.M. Luzardo, O. Arjona, J.E. Estévez y J. L. Santana. Ed. Academia, La Habana, 120-123, ISCTN 959-02-02535. 1998.

Gams, I. (1967). On the types of tufa depositing waters and on the corrosion intensity in north western dinaric karst. Actes Coll. Hydrol. des Roches Fissurees, Dubrovnik, 2: 684-689.

Gams, I. (1976). Variation of total hardness of karst waters in relation to discharge (case studied in Slovenia, Yugoslavia). Proc. Int. Symp. Karst Denudation, Ljubljana 1975, pp. 41-58.

Gams, I. (1979). International comparative study of limestone solution by means of standard tablets (fist preliminary report). Actes du Symposium International sur l' erosion karstique U.I.S., Provence, Marcelle, Nimes, pp. 71-73.

Garay P.e I. Morell (1989). Tasas de disolución en regiones kársticas españolas. En: El Karst en España, Monografía editada por J.J. Duran y L. López. Soc. Española de Geomorfología, pp. 257-264.

García, J.M. (1988). El control de la contaminación de las aguas: monitoreo y estudios intensivos. Tesis Dr. Ciencias Técnicas, Ciudad de La Habana, pp. 116.

García, J.M. y Beato, O. (1979). Muestreo de las Aguas. Recomendaciones Técnicas Generales. Ed. Inst. Hidroeconomía, La Habana, pp. 25.

Garrels, R.M. and Christ, Ch.L. (1965). Solutions, Minerals and Equilibria. Ed. Harper and Row, New York, pp. 450.

Garrels, R.M., Thomposon, M.E. and Siever, R. (1960). Stability of some carbonates at 25 °C and one atmosphere total pressure. Am. Jour. Sci., 258: 402-418.

Garrels, R.M., Thomson, M.E. and Siever, R. (1961). Control of carbonate solubility by carbonate complexes. Am. J. Sci., 259: 24.

Gerstenhauer, A. und Pfeiffer, R.H. (1966). Beitrage zur Frage der Losungsfreudigkeit von kalkgesteinen. Abh. Karst-Hohlenked, A. 2.

Geovine, A. (1986). Les travertine holocene de Vauvenargues (Bouches-du-Rhone). Table Ronde sur Travertins l.s. et Evolution des Paysages Holocene dans le domine Mediterraneen, Provence 1985, Mediterrane, 1/2: 81-91.

Giménez, E. (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Tesis Doctoral, 469 pp.

Girou, A. et Roques, H. (1971 a). Etude des cinetiques des precipitation des carbonates de calcium. Bull. de l'Association de Geograph. Francais, N 389-390: 227-233.

Girou, A. et Roques, H. (1971 b). Etude theorique de la cinetique de precipitation de carbonates de calcium. Ann. Speleol. 26 (2): 332-366.

Girou, A. et Roques, H. (1972). Etude experimentale de la cinetique de precipitation des carbonates de calcium. Ann. Speleol., 27 (2): 273-316.

Goldscheider, N, H. Hötzl, W. Käss, W. Ufrecht (2003). Combined tracer tests in the karst aquifer of the artesian mineral springs of Stuttgart, Germany. Environmental Geology, 43 (43): 922 – 929. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

González, P. (1997). Estudio a escala de laboratorio de los procesos de interacción agua-roca. Tesis en opción al título de Maestro en Ciencias del Agua. CNIC, La Habana, 1997.

González, P. (2003). Contribución al Conocimiento hidrogeoquímico de acuíferos cársicos costeros con intrusión marina. Sector Güira - Quivicán, Cuenca Sur de La Habana. Tesis de Dr. en Ciencias Técnicas. ISPJAE, 2003.

González, P., V. Ferrera, G. Benítez, J.R. Fagundo y L. Sánchez (1996). Estudios experimentales de disolución de rocas carbonatadas en condiciones de mezcla agua dulce-agua de mar. En: "Contribuciones a la hidrogeología y medio ambiente en Cuba. Eds.: J.R. Fagundo Castillo, D. Pérez Franco, A. Alvarez Nodarse, J.M. García e I. Morell, Universidad de Castellón (España), 357-366.

González, P., G. Benítez, M. Súarez, J.R. Fagundo (1998). Corrosión química por mezcla de aguas de diferente naturaleza. En: Contribución a la Educación y la Protección Ambiental. Editores: F.M. Luzardo, O. Arjona, J.E. Estévez y J. L. Santana. Ed. Academia, La Habana, ISCTN 959-02-02535. 64-68.

González, A. y Feitó, R. (1988). Estudio mediante isótopos ambientales y datos hidroquímicos de los cambios cualitativos y el origen de las aguas subterráneas de la parte central de la cuenca Sur de Matanzas. Voluntad Hidráulica, 80: 57-66.

González, A. y Jiménez, S. (1988). La protección sanitaria a los acuíferos cársicos cubanos: un problema actual. I Parte. Voluntad Hidráulica, 77: 3-18; II Parte. Voluntad Hidráulica, 78: 3-25.

González, P., J.R. Fagundo, G. Benítez, M. Suárez y J. Ramírez. Influencia de la reducción de sulfatos en los procesos de disolución y precipitación de carbonatos en un acuífero cársico costero. Ingeniería Hidráulica, 20 (3), 41-46, 1999.

Griolet, C.P. (1982). Effect of a deforestation on karstic groundwater quality. 19 th Congress of the Int. Association of the Hydrologist, 19 (1): 109-117.

Guerón, J., Fagundo, J.R., Abelló, I. y Ontivero, E. (1993). Utilización de las técnicas de regresión en el procesamiento de diferente naturaleza hidrogeoquímica. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 195-204.

Gutiérrez, J. (1982). Clasificación y representación gráfica de las aguas naturales. Ed. Instituto de Hidroeconomía, La Habana, pp. 27.

Gutiérrez, J., García, J. y Beato, O. (1981).Algunas experiencias obtenidas en el estudio de la calidad de las aguas subterráneas empleando hidromuestreadores verticales. Voluntad Hidráulica, 57: 43-55.

Gutiérrez, J., González, A. y García, J.M. (1982). Protección de aguas subterráneas en acuíferos cársicos contra la contaminación producida por efluentes de lagunas de estabilización. Coloquio Int. sobre Hidrología Cársica de la región del Caribe, La Habana, pp. 588-610.

Gutiérrez, J., Molerio, L. y García, J.M. (1982). Vulnerabilidad de los acuíferos kárticos a los procesos de nitrificación. Coloquio Int. sobre Hidrología Cársica de la región del Caribe, La Habana, pp. 524-536.

Hanshaw, B.B. and Back, W. (1980). Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution. Geology, 8: 222-224.

Hem, J.D. (1960). Chemical equilibrium diagrams for ground water system, Internat. Scientific. Hydrology Bull., 19: 45-53.

Hemmel, J (1990).: Spontaneous clarification of anthropogenically polluted subterranean streams in the moravian karst. Proceedings of the Int. Conference on Anthropogenic Impact and Environmental Change in Karst. Brno 1990. Studia Carsologica, 2 (3): 33-42.

Herman,J.S., Back, W. and Pomar, L. (1986). Speleogenesis in groundwater mixing zone. The coastal carbonate aquifers of Mallorca and Menorca, Spain. 9 th Congreso Internacional de Espeleología, Barcelona, 1: 13-15.

Hernández, M. (2002). Caracterización hidrogeoquímica de la cuenca hidrogeológica Sur de Pinar del Río. Tesis de Maestría.

Hill, C.A. (1987). Geology of Carlsbad Caverns and other caves on the Guadalupe Mountains, New Mexico and Texas. WM Bureau Mines and Mines Resources Bull., 117: 150-187.

Hill, C. and Forti, P. (1986). Cave Minerals of the World. Ed. National Speleological Society, Huntsville, Alabama, pp. 238.

Huizar-Alvarez, R, J.J. Carrillo-Rivera (2004). Chemical response to groundwater extraction southeast of Mexico City. Hydrogeology Journal, 12: 436-450. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

Hutchinson, G.E. (1957). A treatise on Limnology. Geography, Physics and Chemistry. Ed. Willey and Sons, New York, pp. 1 015.

Jacobson, R.L., Langmuir, D. and O'Brien, P.J. (1971). Factor analysis of carbonate groundwater chemistry, Cave and Karst Research. In: Speleology, 13 (5): 42.

Jacobson, R.L. and Langmuir, D. (1975). An accurate method for calculating saturation level of ground waters with respect to calcite and dolomite. Trans. Cave Res. Group. G. Brit., 14: 104-108.

James, J.M. (1992). Corrosion par melange des eaux dans les grottes de la plaine de Nullarbor, Australie. In: Karst et évolutions climatiques. Ed. J.N. Salomon; R. Maire, Presses Universitaires de Bordeaux, 333-348.

James, J.M. (1991). The Nullarbor carbonate aquifer, Australia: the impact of man and suggestions for future management. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 205-214.

Johnston, J. and Williamson, E.D (1916).The complete solubility curve of calcium carbonate. J. Am. Chem. Soc., 38: 5.

Kaplen, G.I. and Shandybin, V.E. (1987). The effect of irrigation with effluents on quality of groundwater. 19 th Congress of the Int. Association of Hydrologist, 19 (1): 119-124.

Kempe, S. (1975). A computer program for hydrochemical problems in karst water. Ann. Speleol., 30 (4): 699-702.

Kharaka, Y.K. and I. Barnes (1973). SOLMINEQ: Solution-mineral equilibrium computations. U.S. Gological Survey Compute Contributions, National Technical Information Service No. PB 215-898, 81 pp.

Kharaka, Y.K., W.D. Gunter, P.K. Aggarwal, E.H. Perkin, J.D. DeBral (1988). SOLMINEK 88: A computer program code for geochemical modeling of water-rock interactions. U.S. Gological Survey Water-Resources Investigations Report 88-4227, 424 pp.

Kogovsek, J. and Kempe, A. (1989). The influence of acid precipitations to processes in Postojnska Vama. Acta Carsologica, 18: 221-232.

Kranje, A. and Kogovsek, J. (1990). Karst water pollution through vertical percolation in Slovene Dinaric Karst. Proceeding of the Conference on Anthropogenic Impact and Environmental Changes in Karst. Brno 1990. Studia Carsologica, 2:65-73.

Krawczyk, W. (1992). Methods of field analytics of karst water. In: Hydrochemical methods in dynamic geomorphology. Scientific Works of Silesian University in Katowice, Katowice, (1254), 65-83.

Kullman, E. (1987). Protection of groundwaters in fissure karst rock environments. 19th Congress of Int. Association of Hydrologists, 19 (2) 234-239.

Langmuir, D. (1964). Stability of carbonates in the system CaO-MgO-CO_2-H_2O. These pH. D. Geologie, Harvard Univ., pp. 143.

Langmuir, D. (1971). The Geochemistry of Some Carbonate Ground Water in Central Pennsylvania. Geochim. Cosmochim. Acta, 35: 1023.

Laphin, N.N. y Luege, J.R. (1969). Salinización de las llanuras costeras. Voluntad Hidráulica, 17: 21-31.

Laptiev, F.F. (1939). Aggressive wirkungen der wasser auf karbonat-gesteine. Gips und Beton. Tr. Spetsgeo, 1.

Laurent, E. (1985). Reflexions sur la protection des aquiferes karstiques et sur des activites humaines generatrices de karsts acceleres. Les examples du Tournaises et de Geleppe. Ann. Soc. Geol., 108: 125-135.

Legrand, H.E. (1984). Enviromental Problems in karst terrains. Hydrology of Karstic Terrains Case History, 1: 189-194.

Legrand, H.E. (1985). Enviromental Problems in karst terrains. Hydrology of Karstic Terrains Case History, 1: 189-194.

Lin Hua, S. (1991). The function of karst aquifer to clean polluted waters in South suburb of Beijing. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 185-193.

Llamas J. (1993): Hidrología General. Principios y Aplicaciones. Ed. Universidad del País Vasco (España), pp. 635.

Lloyd, W.J. and J.A. Heathcote (1985). Natural inorganic hydrochemistry in relation to groundwater, An introduction. Ed. Claredon Press, Oxford, 296 pp.

Machkova, M., Tzankov, K., Mandadjiev,D., Velikovand, B. and Dimitrov,D. (1993). Solving an ecological problem related to the surface and groundwater quality in the Upperthacian Lowland, Bulgaria. Hidrogeología, 8: 1-11.

Maire, R. Karst and hydrogeology synthesis. Spelunca, Supp. No 3: 23-30, 1981.

Manguin, A. (1975). Contribution á l'étude hydrodinamique des aquiféres karstiques. Thése Doctorat és Sciences Naturalles. Dijon. Annales Spéléologie, 29 (3): 283-332; (4): 495-601; 30 (1): 21-124.

Manguin, A. (1981). Utilisation des analyses correlatoire et spectrale dans l' approche des systemes hidrologiques. C.R. Ac. Sc., 293: 401-409.

Manguin, A. et A. Pulido Bosch: (1983). Aplication de los análisis de correlación y espectral en el estudio de acuíferos kársticos. Tecniterral, 51: 53-55.

Marín, L.E., B. Steinich, J. Pacheco, O.A. Escolero (2000). Hydrogeology of a contaminated sole-source karstic aquifer, Mérida, yucatán, Mexico. Geofísica Internacional, 39 (4): 359-365.

Markowicz, M. (1968). Procesy wspolczesnej korozji krasowej masywu wapiennego Jury Czestochowskiej. Speleologia, 3: 2.

Markowicz, M., Popov, W. and Pulina, M. (1972). Comments on karst denudation in Bulgaria. Geogr. Polonica, pp. 23.

Markowicz, M. and Pulina, M. (1979). Ilosciowa pomikroanaliza chemiczna wod w obszarach krasu welanowego. Ed. Silesian Universitet, Katowice, pp. 67.

Matia, Ll. (1988). Técnicas instrumentales para el análisis de conductividad, oxígeno disuelto, pH y potencial redox en el campo. En: Aguas Subterráneas. Instrumentación, Medida y Toma de Muestras. Ed. Prensa XXI S.A., 145-204.

Mijatovic, B.F. (1984). Problems of sea water intrusion into aquifers of coastal Dinaric Karst. Hydrology of Dinaric Karst, 4: 115-140.

Miller R. L., Bradford W. L., Peters N. E., (1988). Specific conductance: theoretical considerations and application to analytical quantity control. U.S. Geological Survey Water-Supply Paper: 2311, 21 pp.

Miotke, F.D. (1971). Measurement of CO_2 in soil atmospheres: Procedure Results and Significance in Karst Studies. Cave Research Meeting, Hamilton, Ontario, 1975, Abstract in: Cave and Research in Speleology, 13 (5): 42-43.

Miotke, F.D. (1974). Carbon dioxide and the soil atmosphere. The importance of CO_2 for karst processes. Abh. Karst Hohlenkunde, A. 9: 1-49,

Montes, C., Amat, J.A. y Ramírez-Díaz, L. (1982a). Ecosistemas acuáticos del Bajo Guadalquivir (SW España) I. Características generales, físico-químicas y biológicas de las aguas. Studia Oecológica, 3 (1): 129-158.

Montes, C., Amat, J.A. y Ramírez-Díaz, L. (1982 b). Ecosistemas acuáticos del Bajo Guadalquivir (SW España). Variación estacional de los componentes físico-químicos y biológicos de la aguas. Studia Oecológica, 2 (1): 159-180.

Moore, G.W. (1956). Aragonite speleothems as indicators of paleotemperatures. Am. J. Sci., 254: 746-753.

Morales, I. (1991). Estudio hidrogeológico de la zona norte de Vizcaya. Tesis Doc. Sci. Geológicas. Univ. País Vasco, 503 pp.

Moran, J. E. T. P. Rose (2003). A chlorine-36 study of regional groundwater flow and vertical transport in southern Nevada. Environmental Geology, 43 (5): 592 - 605. Springer – Verlag. ISSN: 0943-0105.

Morell, I., Giménez,E. y Esteller, M. V. (1988). Comportamiento iónico y proceso físico-químico en acuíferos detríticos costeros de las Planas de Oropesa, Castellón y Granada (Com. Valenciana). Hidrogeología, 3: 21-33.

Morell, I., Medina, J., Pulido Bosch, A. y Fernández-Rubio, R. (1986). Caracterización de la intrusión marina en el acuífero costero de Oropesa-Torreblanca (Prov. de Castellón) en base al estudio de relaciones iónicas. Hidrogeología, 1:15-31.

Muler, J.C. and Eingold, J.C. (1987). Vulnerability of a karst terrain to groundwater contamination by the agricultural chemical ethylene dibromide Northwest Florida (USA). 19 th Congress of the Int. Association of Hydrologist, 19 (2): 240-253.

Murray, J.W. (1954). The deposition of calcite and aragonite in cave. J. Geol., 62: 481-492.

Muxart, R. et Muxart, T. (1969). Contribution a l'etude de la dissolution des calcaires dans les eaux naturalles. Ann. Speleol., 24 (4): 639-650.

Muxart, T. (1972). Contribution a l' etude des courbes de solubilite de la calcite dans l' eau en presence d' anhydride carbonique. Ann. Speleol., 27 (3): 465-478.

Muxart, T. (1975). Note sur la solubilite de la dolomite et des melanges calcite + dolomite dans l' eau. Actes Veme Cog., Suisse de Speleol, Interlaken, 1974, pp. 145-154.

Muxart, T. (1979). Dissolution experimentale de la calcite et d' une dolomite dans les solutions aqueuses d' acides organiques simples, Trav. Table franco-suisse sur le karst 1978. Bull. Ass. Fr. de Karstologie, 4: 31-37.

Muxart, T. (1981). Rappel des principaux facteurs conditionnant la precipitation des carbonates in milieu continental. Acte du Colloque de l' AGF Formation Carbonates Externes, Tufs et Travertins, Paris, pp. 119-129.

Muxart, T. et P. Girot (1977). L' alteration meteorique des roches. Pub. Dep. Geogr., Univ. Paris-Sorbonne, 4: 279.

Newbrough, P., C. Gammons (2002). An experimental study of water–rock interaction and acid rock drainage in the Butte mining district, Montana. Environmental Geology, 41 (6): 705 – 719. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

Nicod, J. (1986a). Les cascades des barrages de travertin de l' Argens superieur (Var). Mediterranee, 1/2: 71-80.

Nicod, J. (1986b). Facteurs physico-chemiques de l' accumulation des formations travertineuses. Mediterranee, 1/2: 161-165.

Núñez Jiménez, A., Viña, N., Acevedo, M., Mateo, M., Iturralde, M. y Graña, A. (1984). Cuevas y Carsos. Ed. Militar, La Habana, pp. 431.

Pacheco, J., A. Armando-Cabrea, L.E. Marín (2000). Bacteriological contamination in the karstic aquifer of yucatán, Mexico. Goefísica Internacional, 39 (2000): 285-291.

Padilla, A. (1990). Los modelos matemáticos aplicados al análisis de los acuíferos kársticos. Tesis Doc. Iniv. Granada, pp. 267.

Padilla, A. y Pulido Bosch, A. (1993). Consideraciones sobre la aplicación de los análisis de correlación y espectral al estudio de los acuíferos kársticos. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 149-160.

Pajón, J.M., Fagundo, J.R. y Valdés, J.J. (1985). Ocurrencia de Goethita y limonita en la cueva superior del arroyo Majaguas. Sistema Cavernario Majaguas-Canteras. Pinar del Río. Voluntad Hidráulica, 68: 40-45.

Pajón, J.M. y Valdés, J.J. (1991). Simulación química de la disolución de rocas carbonatadas del macizo kárstico de Pan de Guajaibón, Sierra del Rosario, Cuba. Lapiaz Monografía III (Valencia): 25-37.

Parise, M., V. Pascali (2003). Surface and subsurface environmental degradation in the karst of Apulia (southern Italy). Environmental Geology, 44 (3): 247 – 256. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

Parkhurst, D.L. (1997). PHREEQC. U.S. Geol. Survey, No. FOS 87.

Parkhurst D.L., L.N. Plummer y D.C. Thordtenson (1982). BALANCE - A computer program for calculating mass transfer for geochemical reactions in ground water. U.S.G.S. Water Resorces Investigations, 82-14, 29.

Parkhurst, D.L. y C.A.J. Appelo (1999). User's guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction path, advective transport, and inverse geochemical calculations. U.S.G.S. Water Resources Investigations Report, 99-4259, 1-312.

Paterson, K. (1972). Responses in the chemistry of springwater in the Oxford regions to some climatic variables. Trans. Cave Res. Group G. Brit., 14 (2): 132-140.
Pekny, J., Skoreoa, J. and Urba, J. (1987). Groundwater Protection zones and agriculture activity. 19 th Congress of the Int. Association of Hydrologist, 19 (2): 291-301.

Perchorkin, A.I and Perchorkin, J.A. (1986). Chemical composition of fracture-karst water of sulphate karsted massifs. IV Congreso Int. de Espeleología, Barcelona 1986: 79 - 82.

Peters, K. (1962). Mechanochemische Reaktionen. I Symp. Zerkleinern 1962, Frankfurt A/M Weinheim: Chemie, pp. 78-98.

Picknett, R.G. (1972). The pH of calcite solutions with and without magnesium present, and the implications with regards to rejuvenated aggressiveness. Trans. Cave. Res.Group G. Brit. 14: 141-149.

Picknett, R.G. (1977 a). Rejuvenation of aggressiveness in calcium carbonate solutions by means of magnesium carbonate. Proceeding of the 7 th Int. Speleological Congr. Shiffield, England, pp.346-348.

Picknett, R.G. (1977 b). Foreign substances and calcite solubility in carbonate waters. Proceeding of the 7 th Int. Speleological Congr. Shiffield, England, pp. 349-361.

Plummer, L.N. (1975a). Mixing of seawater with $CaCO_3$ groundwaters. Geol. Soc. Am. Mem., 142: 219-236.

PLUMMER, L.N., (1975). Mixing of seawater with $CaCO_3$ groundwaters, Geol. Soc. Am. Mem., 142: 219-236.

Plummer, L.N., Parkhurst, D.L. and Kosiur, D.R. (1975 b) MIX2: A computer program for modeling chemical reactions in natural waters. Ed. U.S. Geol. Survey W.R.I. Rep. 75-61, pp.68.

Plummer, L.N. and Wigley, T.M.L. (1978). The kinetics of calcite dissolution in CO_2-water system at 5 °C to 60 °C and 0,0 to 1,0 atm. CO_2. Am. J. Sci., 278: 179-216.

Plummer, L.N., E.C. Prestemon y D.L. Parkhurst (1991). An interactive code (NETPATH) for modelling NET geochemical reactions along a flow PATH. U.S.G.S. Water Resources Investigations Report, 91-4078, 1-94.

Ponce, S.L. (1980). Statistical methods commonly used in water quality data analysis, WSDG Technical Paper WSDG-TP-00001. Ed. Watershed System Development Group. USDA Forest Service, Colorado, pp. 136.

Pourbaix, M. (1963). Atlas d' Equilibres Electrochemiques. Ed. Gauthiers-Villars, Paris.

Pulido Bosch, A. (1976). Salinización y recarga artificial en el acuífero de Javer (Alicante). Simposio Nacional de Hidrología, Valencia, 2: 772-787.

Pulido Bosch, A. (1989). Caracterización Hidroquímica del campo de Dalías (Almería). Ed. Inst. Andaluz de Reforma Agraria, España. pp. 265.

Pulido Bosch, A (1991). Algunas reflexiones relativas a la sobreexplotación de acuíferos kársticos. Hidrogeología (Granada), 6: 47-58.

Pulina, M. (1971). Observations of the chemical denudation of some karst areas of Europe and Asia. Studia Geomorphol. Carpatho-Balcanica, 5: 79-92.

Pulina, M. (1974). Denudacja Chemiczna Obszarach Krasu Weglanowego. Ed. Prace Geogr. IG PAN, Warszawa, pp. 159.

Pulina, M. (1984). The effect of cryochemical processes in the glaciers and the permafrost in Spitsbergen. Polar Reseach, 5 (3/3): 137-163.

Pulina, M. (1992). Karst denudation. In: Hydrochemical methods in dynamic geomorphology. Scientific Works of Silesian University in Katowice, Katowice, (1254), 16-39.

Pulina, M. and Fagundo, J.R. (1992). Tropical karst and chemical denudation of Western Cuba. Geographia Polonica, Warsawa, (60): 195-216.

Pulina, M., Fagundo, J.R., Valdés, J.J., Rodríguez, J.E., Kozik, A., Leszkiewicz, J., Glowacki, P., Pajon, J.M., Cruz, A. and García, A. (1984). The Dynamics of Contemporary Karst Processes in the Tropical Area of Cuba. Preliminary report of the field investigations performed by the Expedition GUAJAIBON'84 in the winter season 1984. Ed. Univ. Slaski. Sosnowice, pp. 42.

Quesada, V. (1986). Tasa de remoción bacteriana en el río Almendares. Voluntad Hidráulica, 70/71: 4-7.

Quesada, V. y Gutiérrez, J. (1982). Tasa de remoción bacteriana en arroyos cársicos. Caso de estudio: arroyo de los Pioneros. Coloquio Int. sobre Hidrología Cársica de la región del Caribe, La Habana, pp. 550-563.

Rauch, H.W. and White, W.B. (1977). Dissolution kinetics of carbonate rocks. 1. Effects of lithology on dissolution rate. Water Research, 3 (2): 381-394.

Reed, S.M. and Singh, R.N. (1987). A geochemical survey of opencast mine in the United Kingston. Proceeding of the Hydrology of Coal Basin Int. Symp., Katowice, pp. 147-153.

Reffay, A., Campy, M., Richard, H. et Rousseau, D.D. (1986). Les formations carbonatees du Dort N (Ain). premieres observations. Table Ronde sur Travertins l.s. et evolutions des Paysages Holocenes dans le domaine Mediterraneen, Provence 1985, Mediterranee, 1/2: 105-112.

Renault, P. (1971). La teneur en anhydride carboniques des atmospheres des grottes. Bull. Assoc. Geogr. Fr, 389/390: 241-245.

Renault, P. (1979). Mesures periodiques de la pCO_2 dans les Grottes Francaises du Cours de les DIX Dernieres Anneis. Actes du Symposium International sur l' Erosion Karstique, UIS, pp. 13-33.

Robert, C.W., Melvin, J. A. and Williams, H.B. (1983). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 64 th Edition. Ed. CRC Press Inc., EE.UU., pp. D43-D92.

Rodríguez, J.E., Cuellar, A., Llanes, J., Chong Li, A. y Fagundo, J.R. (1993). Hidrología de la Ciénaga de Zapata. En: Estudio Geográfico Integral Ciénaga de Zapata, 59-72.

Rodríguez, J.E. y Fagundo, J.R. (1991). Hydrology and dynamics of tropical karst processes in Cuba. Studia Carsologica (Brno) 4: 59-55; (1992). Newsletters 1992, IGCP-299, Guillin (China): 46-51.

Rodríguez, J.E. y J.R. Fagundo. Hydrology and dynamics of tropical karst processes in Cuba. Studia Carsologica (Brno) 6: 42- 54, 1995.

Rodríguez, J.E., Fagundo, J.R., Cutié, F., Cruz, C. y Franco, E. (1989). Hidrología cársica del macizo del Pan de Guajaibón, Sierra del Rosario, Pinar del Río. Año hidrológico noviembre de 1984-octubre de 1985. Ed. Academia, La Habana, pp. 160.

Rodríguez, J.E., Fagundo, J.R. y Pulina, M. (1993). Hidrología y dinámica de los procesos cársicos tropicales contemporáneos de Cuba. Libro de Comunicaciones. I

Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 105-114.

Rodríguez, J.E., Fagundo, J.R. y Spassov, K. (1991). Caracterización hidrológica e hidroquímica del carso de la meseta del Guaso (Guantánamo, Cuba). Lapiaz Monografía III (Valencia): 3-21.

Roques, H. (1962 a). Consideration theoriques sur la chimie des carbonates (1° memoire). Ann. Speleol., 17(1):11-41.

Roques, H. (1962 b). Consideration theorique sur la chimie des carbonates (2° memoire). Ann. Speleol., 17 (2): 241-284.

Roques, H. (1962 c). Consideration theorique sur la chimie des carbonates (3° memoire). Ann. Speleol., 17 (3):463-467.

Roques, H. (1964). Contribution a l' etude statique et cinetique des systemes gaz carbonique-eau-carbonate. Ann. Speleol., 19 (2): 255-484.

Roques, H. (1969 a). Problemes de transfert de masse poses par l' evolution des eaux souterraines. Ann. Speleol., 24 (3): 455-494.

Roques, H. (1969 b). A review of present day problems in physical chemistry of carbonates in solutions. Trans. Cave. Res. Group G. Brit., pp. 139-163.

Roques, H. (1972). Sur une nouvelle methode graphique de etude des eaux naturelles. Ann. Speleol., 27 (1): 79-92.

Roques, H. et C. Ek. (1973). Etude experimentale de la dissolution de calcaires par une eau chargee de CO_2. Ann. Speleol., 24 (4): 549-563.

Rorsh, J.M. and Llard, J.W. (1984). Trace elements behaviour in a limestone aquifers. In: Hydrogeology of karstic terrain Case History, 1: 206-210.

Santiago J.F. (1993). Determinación indirecta de la concentración de macrocomponentes en aguas cársicas mediante análisis de asociación y regresión. En: Libro de Comunicaciones I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas 1992). Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España): 171-182.

Santo, A. (1991). Karst processes and potential vulnerability of the Campanian carbonatic aquifers: the state of knowledge. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 95-107.

Sauro, U. and Meneghel, M. (1986). Aspects of Karst erosion in the Venetian Pearl. 9th Congress Int. de Espeleología, Barcelona 1986, 1: 35-35.

Saxena, V., S. Ahmed (2001). Dissolution of fluoride in groundwater: a water-rock interaction study. Environmental Geology, 40 (9): 1084 – 1087. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

Schoeller, H. (1941). L' influence du climat sur la composition chimique des eaux souterraines vadoses. Bull. Soc. Geol. Fr, 11: 267-289.

Schoeller, H. (1950). Les variations de teneurs en gaz carbonique des eaux subterraines en function de l' altitude. C.R.As. Sc., 230: 560-561.

Schoeller, H. (1962). Les eaux souterraines. Ed. Masson, Paris.

Shayakubov, B. y Morales, C. (1980). Consideraciones para la explotación de acuíferos costeros en presencia de intrusión marina. Voluntad Hidráulica, 54: 10-15.

Shopov, Y.Y. (1988). Bulgarian Cave minerals. The NSS Bulletin, 50: 21-24.

Shuster, E.T. and White, W.B. (1971). Seasonal fluctuation in chemistry of limestone spring: a possible mean for characterizing carbonate aquifers. J. Hydrology, 14: 93 - 128.

Sjoberg, E.L. and Rickard, D.T. (1984). Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 °C at pH 2,7 to 8,4 in aqueous solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 485-493.

Smith, D.I. (1965). Some aspects of limestone solution in Bristol Region. In: Denudation in Limestone Regions: a Symposium, The Geographical J., 131 (1): 44-49.

Smith, D.I. (1988). Carbonate aquifers in Australia. A review. In: Resource Management in limestone landscapes: international perspectives. Ed. D.S. Gillieson and D.I. Smith, Sydney, pp. 15-41.

Smith, D.I. and T.C. Atkinson (1976). Process, landforms and climate in limestone regions. In: Geomorphic and Climate. Ed. E. Derbyshire, pp. 369-409.

Sokolow, D.S. (1962).Osnownyje uslowija razwitija karsta. Geotieoltechizdat.

Stiff, H.A. (1951). The interpretation of chemical water analysis by means of pattern, Jour. Petroleum Technology, 3(10): 15-17.

Strengfield,V.T. and Rapp, J.R. (1984). Salt-water encroachment in the Miami area, Dade Country, Florida. Hydrology of Karstic Terrains, 1: 160-163.

Stumm, W.S. and Morgan, J.J. (1970). Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibrium in natural water. Ed. Wiley-Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, pp. 583.

Sweeting, M.M., Grown, G.E. et al. (1965). Denudation in Limestone Region: A Symposium. The Geographical J., 1 (3):34-36.

Terjesen, S.C., Erga, O. and Ve, A. (1961). Phase boundary processes as rate determining steps in reaction between solids and liquids. Chem. Eng. Sci., 74: 277-288.

Tillán, G., I. Vinardell, J.R. Fagundo, V. Ferrera, P. González y L. Sánchez. SACAN: Sistema Automatizado para la Caracterización de Aguas Minerales (1996). En: "Contribuciones a la hidrogeología y medio ambiente en Cuba". Eds.: J.R. Fagundo Castillo. D. Pérez Franco, A. Alvarez Nodarse, J.M. García e I. Morell, Universidad de Castellón (España), 113-121.

Tillman, J. (1932). Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Ed. Halle, W. Knapp.

Tóth, J. (2000). Las aguas subterráneas como agente geológico: causas, procesos y manifestaciones. Boletín Gelógico y Minero, 111 (4): 9-25. Instituto Gológico GeoMinero (España). ISSN 0366-0176.

Trailkill, J. (1968). Chemical and Hydrologic factors in excavations of Limestone Caves. Bull. Geol. Soc. Am., 79: 19.

Trombe, F. (1952). Traite de Speleologie. Ed. Payot, Paris, pp. 376.

Truesdell, A.H. y B.F. Jones (1974). WATEQ, a computer program foe calcuating equilibria of natural waters. U.S.G.S. Journal Research, 2: 233-248.

Tulipano, L. and Fidelibus, M.D. (1991). Modern orientation on the karstic hydrogeology: impact on problems of groundwater protection into carbonate aquifers experience from the Apulia region. Proc. of the Int. Conference on Environmental Changes in Karst Areas. Univ. Padova (Italy) 1991; Quaderni del Dipartimento di Geografia (13): 383-398.

Urbain, P. (1953). Contribution de l' hydrogeologie thermale a' la tectonique: l' aire d' emergence d' Hammam Meskoutine (Departament de Constantine). Soc. Geol. France. Bull. Soc. G, 3: 247-251.

Urbani, F. (1991). Geotermia en Venezuela. Ed. Fundación GEOS, Caracas (Venezuela), pp.347.

Valdés, J.J. y Fagundo, J.R. (1975). Ocurrencia de estalactitas excéntricas de aragonito en la cueva de Perfecto (Sierra de los Órganos, Pinar del Río, Cuba). Ann. Speleol., 3 (4): 761-766.

Valdés, J.J., Fagundo, J.R. y Pajón, J. M. (1981). Aplicación de métodos numéricos al estudio hidrogeoquímico de las aguas de la cuenca del río Cuyaguateje, Ingeniería Hidráulica, 2 (3): 215-286.

Valdés, J.J. y De la Cruz, A. (1982). Caracterización geomatemática de las aguas de la cuenca del río Cuyaguateje. Coloquio Int. sobre Hidrología de la región del Caribe, La Habana, pp. 277-287.

Veccholli, J., Ehrlich, G.G, Godsy, E.M. and Pascale, C.A. (1984). Alterations in the chemistry of an industrial waste liquid injected into limestone near Pensacola, Florida. Hydrology of Karstic Terrains Case History, 1: 217-221.

Vedy, J.C., Duchaufour, P. et Jacquin, F. (1979). Relation entre le cycle du calcium el l' humification. C.R. As. Sc., 276: 1 665-1 668.

Vinardell, I., Alvarez, E. y Fagundo, J.R. (1995). Sistema automatizado para el control de las aguas cársicas afectadas por la intrusión marina mediante reconocimiento de patrones, BATOMET. En: El Karst y los Acuíferos Kársticos. Ejemplos y Métodos de Estudio. Ed. Univ. Granada: 251-256.

Vinardell, I., Rodríguez, J. E. y Fagundo, J.R. (1991). Sistema automatizado para el procesamiento de datos hidrológicos, SAPHID. Revista CENIC Ciencias Biológicas, 22 (3): 7-8.

Vinardell, I., G. Tillán, J.R. Fagundo, E. Ontivero (1999). Un método para la clasificación e identificación de las aguas mediante patrones hidrogeoquímicos. Revista CENIC Ciencias Química: 20 (1), 14-20.

Wallin, M. and Bjerle, J. (1989). Rate models of limestone dissolution: A comparison. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 1 171- 1 176.

Waterhouse, J.D. (1984). Investigation of Pollution of the karstic aquifer of the Mount Gambeer area in South Australia. Hydrology of Karstic Terrains Case History, 1:202-205.

Weisrock, A. (1986). Variations climatiques et periodes de sedimentation carbonatees l' holocene-l' age des depots, Table Ronde sur Travertins l.s. et evolution des Paysages Holocene dans le domine Mediterraneen. Provence 1985. Mediterranee, 1/2: 165-167.

Wen, X., Y. Zhang (2004). Analysis of the exchange of groundwater and river water by using Radon-222 in the middle Heihe Basin of northwestern China. Environmental Geology, 45 (5): 647 – 653. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

Weyl, P.K. (1958). The solution kinetics of calcite. J. Geol., 66: 163-176.

White, W. (1977). Role of solution kinetics in the development of karst aquifers. In: Karst Hydrology. Ed. S. Tolsen and F.L. Doyle, Memory 12, EE.UU., pp. 503-517.

White, D.E., Hemm, J.H. and Waring, G.A. (1963). Chemical composition of subsurface waters. In: Data Geochemistry, 6 th Ed. Geological Survey Professional Paper 400-F, pp. 67.

Wigley, T.M.L.(1973 a). The incongruent solution of dolomite. Geochim. Cosmochim. Acta, 73: 1 397-1 402.

Wigley, T.M.L. (1973 b). Chemical evolution of the system calcite-gypsum-water. Can. J. Earth Sci., 10 (2): 306-315.

Wigley, T.M.L. and L.N. Plummer (1976). Mixing of carbonate waters. Geochim. Cosmochim. Acta, 40: 489-995.

Wigley, T.M.L. (1977). WATSPEC. A computer program for determining the equilibrium of aqueous solutions. British Geomorphological Research Group Technical Bulletin, 20: pp. 46.

Wu, Y. (2003). Mechanism analysis of hazards caused by the interaction between groundwater and geo-environment. Environmental Geology, 44 (7): 811 – 819. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.

Yelamos, J.G. (1994). Realización de mapas hidrogeológicos con un programa general para gráficos en dos dimensiones. Hidrogeología (Granada) 9: 1-18.